



# Développement de méthodes de caractérisation chimiques de surface en support à l'amélioration des procédés de la microélectronique avancée

Anthony James

## ► To cite this version:

Anthony James. Développement de méthodes de caractérisation chimiques de surface en support à l'amélioration des procédés de la microélectronique avancée. Chimie théorique et/ou physique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10097 . tel-01235942

**HAL Id: tel-01235942**

**<https://theses.hal.science/tel-01235942>**

Submitted on 1 Dec 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard Lyon 1

Université Claude Bernard  Lyon 1

Présentée par

**Anthony JAMES**

Pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**

dans le cadre de l'École Doctorale de Chimie de L'Université de Lyon  
Spécialité : Chimie

---

**Développement de méthodes de caractérisation  
chimiques de surface en support à l'amélioration des  
procédés de la microélectronique avancée**

---

Directeur de thèse : **Didier LEONARD**  
Encadrant industriel : **Catherine PELISSONNIER**  
Co-encadrant : **Rachid DAINECHE**

Soutenance publique réalisée le 9 juillet 2015 devant le jury composé de :

Président :	Abdelhamid ERRACHID	Professeur des universités, ISA, Lyon
Rapporteurs :	Anouk Hervé GALTAYRIES MARTINEZ	Maître de conférences - HDR, IRCP, Paris Professeur des universités, IPREM-ECP, Pau
Examineurs :	Didier Catherine Rachid LEONARD PELISSONNIER DAINECHE	Professeur des universités, ISA, Lyon Ingénieur-docteur, STMicroelectronics, Rousset Ingénieur de recherche, Aix-Marseille Université

Thèse CIFRE préparée en collaboration entre la société STMicroelectronics et l'Institut  
des Sciences Analytiques (ISA)









*A ma mère,  
A ma nièce.*



## Remerciements

---

*Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués dans le cadre d'une convention CIFRE entre deux entités partenaires, l'entreprise STMicroelectronics à Rousset et le laboratoire ISA à Lyon, de janvier 2012 à janvier 2015.*

*Je tiens d'ores et déjà à remercier la société STMicroelectronics, l'Institut des Sciences Analytiques (ISA), l'Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT) ainsi que les personnes qui ont contribué à la mise en place et au financement de cette thèse, en particulier Pascal Galand, ancien directeur de la plateforme CIMPACA (Centre Intégré de Microélectronique de la région Provence-Alpes-Côte-D'Azur) et Gérald Haller, ancien responsable du laboratoire RCCAL (Rousset Central Characterization Analysis Laboratory).*

*J'exprime toute ma reconnaissance au Docteur Anouk Galtayries, HDR, IRCP Paris CNRS UMR 8247, ainsi qu'aux Professeurs Hervé Martinez, IPREM-ECP – CNRS UMR 5254 et Abdelhamid Errachid, ISA – CNRS UMR 5280 pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit de thèse et m'avoir fait l'honneur d'être les juges scientifiques de mes travaux.*

*Je voudrais remercier tout particulièrement mes encadrants, le Professeur Didier Léonard, ISA – CNRS UMR 5280, le Docteur Rachid Daineche, IM2NP – CNRS UMR 7334 et le Docteur Catherine Pélissonnier, STMicroelectronics, pour la confiance qu'ils ont instaurée et maintenue tout au long de ma thèse, ainsi que pour leur disponibilité, leurs encouragements et leur implication durant ces trois années. Je les remercie qui plus est, pour tout le temps qu'ils ont passé à relire et à m'apporter des conseils pour la rédaction de ce manuscrit.*

*Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont partagé avec moi leurs connaissances scientifiques pour l'utilisation et la compréhension des techniques de caractérisation physique et chimique que j'ai été amené à utiliser durant cette thèse, à savoir Benjamin Bortolotti, François Figarols, Nicolas Rodriguez, Charbel Roukoss, Laurent Dupuy, Séverine Dupuy, Philippe Delorme, Mickael Desbrosses et Jeremy Coulm.*

*Ces trois années de thèse m'ont également permis de rencontrer des Thésards, des Docteurs et des Ingénieurs formidables, à la fois pour leurs connaissances en sciences mais aussi pour les amitiés sincères que nous avons pu créer. Je souhaite remercier tout particulièrement : Emilie, Bertrand, Jordan, Fabien, Kévin, Laudine, Laurent, Julien et Abde pour tous ces bons moments partagés ensemble, tant pour nos discussions que pour nos passions communes, pour nos soirées, nos weekends et nos vacances. Je tiens également à remercier Nicolas, Clément, Adrien, Elodie, Anthony, Kévin, Julie, Dino, Maria, Sebastian, Joachim, et bien d'autres pour tout ce que nous avons vécu ensemble grâce à cette thèse.*

*Pour finir, je voudrais remercier mes parents Annie et Dominique et mes frères Alexis et Cyrille pour tout l'amour et la joie qu'ils m'ont donné pour que je sois heureux. Merci encore à vous pour m'avoir tant soutenu et écouté pour que je puisse mener à terme ce projet.*



## Sommaire

---

<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>13</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre I. Contexte général de l'étude .....</b>	<b>17</b>
<b>I.1 L'analyse chimique comme support des développements de la microélectronique ...</b>	<b>19</b>
I.1.1 Histoire de la microélectronique .....	19
I.1.2 Miniaturisation des produits de la microélectronique.....	19
I.1.3 Les étapes de fabrication des puces microélectroniques.....	21
I.1.4 Le support analytique pour le développement des circuits intégrés.....	24
<b>I.2 La caractérisation de surface des matériaux .....</b>	<b>25</b>
I.2.1 Principes généraux.....	25
I.2.2 Principes physico-chimiques des techniques de caractérisation en microélectronique.....	26
I.2.3 La Caractérisation chimique dans la microélectronique .....	40
<b>I.3 La caractérisation de surface par l'approche multi-techniques.....</b>	<b>44</b>
I.3.1 L'approche multi-techniques dans la microélectronique.....	45
<b>I.4 Positionnement de la thèse .....</b>	<b>46</b>
<b>Chapitre II. Matériaux et méthodes expérimentales.....</b>	<b>49</b>
<b>II.1 Matériaux et échantillons .....</b>	<b>51</b>
II.1.1 Caractérisation des matériaux FTEOS.....	51
II.1.2 Etude des flancs de gravure .....	52
<b>II.2 Les techniques de caractérisation .....</b>	<b>57</b>
II.2.1 Spectroscopies d'analyse de surface .....	57
II.2.2 Autres techniques de caractérisation .....	74
<b>II.3 Expérimentations .....</b>	<b>75</b>
II.3.1 Caractérisations des matériaux FTEOS.....	75
II.3.2 Caractérisations des flancs de gravure .....	79
<b>II.4 Conclusion .....</b>	<b>87</b>
<b>Chapitre III. Analyse d'artefacts de caractérisation AES de nouveaux matériaux utilisés dans les structures de dimensions réduites. Exemple : analyse des matériaux FTEOS .....</b>	<b>89</b>
<b>III.1 Influence de la dose électronique en AES.....</b>	<b>92</b>
III.1.1 Résultats expérimentaux .....	93
III.1.2 Synthèse des résultats .....	99

<b>III.2 Analyse des observations .....</b>	<b>101</b>
III.2.1 Décalage de l'énergie cinétique des pics Auger du silicium .....	101
III.2.2 Diminution de l'intensité normalisée des pics Auger O-KLL et F-KLL.....	109
III.2.3 Confrontation des deux observations.....	111
<b>III.3 Analyses complémentaires par XPS .....</b>	<b>116</b>
III.3.1 Rapport signal sur bruit des analyses XPS .....	116
III.3.2 Adaptation des aires d'analyse en XPS et de bombardement électronique par la sonde AES.....	117
III.3.3 Superposition de l'analyse XPS et de l'aire bombardée par la sonde AES .....	118
III.3.4 Protocole expérimental mis en œuvre .....	120
III.3.5 Résultats expérimentaux et discussion.....	121
<b>III.4 Conclusions de l'étude .....</b>	<b>128</b>
<b>Chapitre IV. Analyse de surface de structures complexes en microélectronique. Exemple : caractérisation des flancs de gravure par (AR-)XPS et ToF-SIMS .....</b>	<b>131</b>
<b>IV.1 Analyse de matériaux constitutifs impliqués dans la micro-fabrication des structures du wafer étudié .....</b>	<b>135</b>
IV.1.1 Analyse de la surface du masque AHM avant et après gravure .....	135
IV.1.2 Analyse de la surface du silicium après gravure .....	148
<b>IV.2 Analyse de la gravure des structures avec motifs de grandes dimensions (200 µm) .....</b>	<b>157</b>
IV.2.1 Analyses XPS .....	157
IV.2.2 Complémentarité avec le ToF-SIMS.....	173
IV.2.3 Discussion .....	177
<b>IV.3 Analyse de la gravure des structures avec motifs complexes – analyse des flancs de gravure .....</b>	<b>180</b>
IV.3.1 Analyses XPS à un angle de 0° des lignes et fonds de tranchée basées sur l'effet de charge différentiel .....	182
IV.3.2 Analyses XPS par résolution angulaire (AR-XPS) des lignes et flancs de tranchée basées sur l'effet de charge différentiel .....	185
<b>IV.4 Conclusion.....</b>	<b>189</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>191</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>197</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>205</b>
<b>Annexe 1 .....</b>	<b>205</b>
<b>Annexe 2 .....</b>	<b>207</b>
Spectres des 50 expériences pour l'échantillon de SiO <sub>2</sub> : .....	207
Spectres des 50 expériences pour l'échantillon de FTEOS : .....	207

<b>Annexe 3</b> .....	<b>208</b>
Conditions expérimentales des 50 expériences pour l'étude de l'influence de la dose électronique sur les échantillons de SiO <sub>2</sub> et de FTEOS :.....	208
<b>Annexe 4</b> .....	<b>210</b>
<b>Annexe 5</b> .....	<b>211</b>
Spectres XPS de la ligne de la zone N°46 .....	211
Spectres XPS de la tranchée de la zone N°46.....	212
<b>Annexe 6</b> .....	<b>213</b>
<b>Annexe 7</b> .....	<b>213</b>
Liste des modifications des composantes pour correspondre aux pics de la zone N°36.....	213
<b>Annexe 8</b> .....	<b>214</b>
Spectres XPS zone N°36 après gravure « STI » - Analyse ARXPS 45° .....	214
Spectres XPS zone N°36 après les gravures « STI » et « TRENCH » - Analyse ARXPS 30° .....	215
<b>Liste des figures</b> .....	<b>217</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>225</b>
<b>Valorisation scientifique</b> .....	<b>227</b>





## Liste des abréviations

---

Paramètre	Description
<b>AES</b>	Auger Electron Spectroscopy
<b>AHM</b>	Ashable Hard Mask
<b>ARXPS</b>	Angular Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy
<b>ASD</b>	Auger Stimulated Desorption
<b>BEOL</b>	Back End Of Line
<b>CIMPACA</b>	Centre Intégré de Microélectronique de la région Provence-Alpes-Côte-D'Azur
<b>CMA</b>	Cylindrical Mirror Analyser
<b>D-SIMS</b>	Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray spectrometry
<b>EELS</b>	Electron Energy Loss Spectroscopy
<b>EEPROM</b>	Electrically-Erased Programmable Read-Only Memory
<b>ESA</b>	Electrostatic Sector Analyser
<b>ESCA</b>	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
<b>ESD</b>	Electron Stimulated Desorption
<b>ERDA</b>	Elastic Recoil Detection Analysis
<b>FEOL</b>	Front End Of the Line
<b>FOV</b>	Field Of View
<b>FSG</b>	Fluorinated Silicon Glass
<b>FTEOS</b>	Fluorine doped Tetra Ethyl Ortho Silicate
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infra Red spectroscopy
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum
<b>HEIS</b>	High Energy Ion Scattering spectroscopy
<b>HSA</b>	Hemispherical Sector Analyser
<b>IMD</b>	Inter Metal Dielectric
<b>IMFP</b>	Inelastic Mean Free Path
<b>LEIS</b>	Low Energy Ion Scattering spectroscopy
<b>LMIS</b>	Liquid Metal Ion Source
<b>LRS</b>	Laser Raman Spectroscopy
<b>MCP</b>	Micro Channel Plate
<b>MEIS</b>	Medium Energy Ion Scattering spectroscopy
<b>MOS</b>	Metal Oxide Semiconductor
<b>NRA</b>	Nuclear Reaction Analysis
<b>PE-CVD</b>	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
<b>PIDD</b>	Primary Ion Dose Density
<b>PIXE</b>	Particle / Proton Induced X-Ray Emission
<b>PSD</b>	Photon Stimulated Desorption
<b>RBS</b>	Rutherford Backscattering Spectroscopy
<b>RSF</b>	Relative Sensitivity Factor
<b>SED</b>	Secondary Electron Detector
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy
<b>SFE</b>	Schottky Field Emitter
<b>SMA</b>	Spherical Mirror Analyser
<b>S-SIMS</b>	Static Secondary Ion Mass Spectrometry

<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy
<b>TEOS</b>	TetraEthyl OrthoSilicate
<b>ToF-SIMS</b>	Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
<b>T-XRF</b>	Total reflection X-Ray Fluorescence
<b>UHV</b>	Ultra High Vacuum
<b>UPS</b>	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectroscopy
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction
<b>XRF</b>	X-Ray Fluorescence
<b>XRR</b>	X-Ray Reflectivity

## Introduction générale

---

Depuis quelques décennies, les produits électroniques qui nous entourent deviennent de plus en plus performants. De nouveaux produits voient le jour alors qu'ils étaient encore il y a peu de temps considérés comme faisant partie du domaine de la science-fiction. Les produits électroménagers, comme les machines à laver ou les réfrigérateurs sont maintenant connectés à internet, et peuvent même être commandés à distance avec un téléphone portable. Les téléviseurs, les téléphones, les ordinateurs et de nombreux autres produits électroniques sont toujours plus innovants, plus petits et plus fins tout en ne consommant que très peu d'énergie.

Ces développements sont le résultat d'efforts constants en recherche et développement au niveau de la fabrication des circuits intégrés (également dénommés puces microélectroniques). Ces avancées ont en particulier permis de réduire la taille du composant de base des circuits intégrés, le transistor MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur). Guidée depuis 1965 par la loi de Moore [1], cette miniaturisation permet aujourd'hui d'intégrer plusieurs centaines de millions de transistors sur une puce d'à peine quelques centimètres carrés.

La miniaturisation des puces microélectroniques atteint une échelle qui implique de relever de nouveaux défis en termes de fabrication mais aussi de caractérisation. Afin de réduire les dimensions des puces pour être dans la course à l'innovation en microélectronique, les dimensions des structures élémentaires et des matériaux les constituant doivent être réduites. Les dernières avancées nécessitent également l'intégration de nouveaux matériaux ayant des propriétés électriques et chimiques plus adaptées au fonctionnement des puces de ces dimensions.

Les innovations parallèles dans le domaine de la caractérisation des matériaux doivent permettre de contrôler avec une grande précision les états chimiques en surfaces et au niveau des interfaces de ces matériaux, ainsi que les éléments dopants et les contaminations situées en profondeur lors de la fabrication des puces microélectroniques de dernière génération. Les dimensions très réduites de ces nouvelles structures mènent en particulier à des enjeux analytiques cruciaux. L'analyse directe sur des zones de très faibles dimensions peut mener entre autre à une modification du matériau analysé par la sonde analytique et ceci doit absolument être anticipé. Par ailleurs, l'accès même à une information limitée dans une zone de dimension significativement inférieure aux dimensions des sondes analytiques n'est pas trivial. Toutefois, l'utilisation combinée de plusieurs techniques de caractérisation fondées sur des principes physico-chimiques différents devrait aider à contourner certaines difficultés. L'ensemble de ces considérations est précisément au cœur du sujet de thèse que nous avons mené.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une convention CIFRE au sein de l'entreprise STMicroelectronics sous la responsabilité du Dr Catherine Péliissonnier et sous l'encadrement du Prof. Didier Léonard (Institut des Sciences Analytiques – UMR 5280) et le co-encadrement du Dr Rachid Daineche (IM2NP – UMR 7334). Elle a eu pour objectif de développer des protocoles analytiques basés sur l'approche multi-techniques afin de résoudre les enjeux de la caractérisation de nouveaux matériaux au sein de dispositifs complexes de très faibles dimensions.

Dans ce contexte, les études menées au cours de cette thèse se sont articulées essentiellement autour de l'analyse de matériaux et de structures par les différentes méthodes de caractérisations chimiques de surface les plus utilisées dans le domaine de la microélectronique, à savoir la spectroscopie des électrons Auger (AES), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectrométrie de masse des ions secondaires détectés par temps de vol (ToF-SIMS). Ce manuscrit de thèse est subdivisé en quatre chapitres.

**Le premier chapitre** de ce manuscrit est dédié à la présentation du contexte général dans lequel s'est inscrite cette thèse. Nous commencerons par présenter brièvement le secteur de la microélectronique ainsi que l'état des développements industriels qui déterminent la course à l'innovation. Après avoir expliqué l'importance des contrôles physico-chimiques de surface des dispositifs de façon à garantir une excellente qualité de production, nous présenterons les principes physico-chimiques des techniques d'analyse de surface utilisées dans le secteur de la microélectronique. L'approche multi-techniques qui consiste en l'utilisation complémentaire de plusieurs techniques de caractérisation sera ensuite abordée. La dernière partie de ce chapitre permettra de préciser le positionnement du travail de thèse dans le contexte que nous aurons détaillé.

**Le deuxième chapitre** décrira les différents échantillons ainsi que l'instrumentation et les conditions expérimentales des techniques de caractérisation constituant la base de ce travail de thèse (AES, XPS et ToF-SIMS) ainsi que celles utilisées de manière ponctuelle pour compléter l'effort de caractérisation. De plus, les expérimentations et méthodologies développées liées aux différentes études abordées dans cette thèse seront également présentées.

**Le troisième chapitre** sera consacré à l'étude d'artefacts lors de la caractérisation d'un nouveau matériau isolant (Fluorine doped TetraEthyl OrthoSilicate – FTEOS) utilisé régulièrement dans des structures de dimensions réduites en microélectronique. Dans un premier temps, l'étude de cet artefact sera réalisée en étudiant l'influence de l'augmentation de la dose électronique de la sonde électronique AES sur ce matériau en comparaison avec le matériau isolant de référence ( $\text{SiO}_2$ ). Ensuite, un protocole analytique permettant le couplage des techniques AES et XPS sera développé afin de pouvoir compléter l'étude de l'artefact induit en surface du FTEOS par la sonde analytique AES.

**Le quatrième chapitre** portera sur l'analyse de surfaces difficilement accessibles sur des dispositifs complexes de très faibles dimensions. L'objectif de cette étude sera plus précisément de caractériser la composition chimique en surface de la couche de passivation qui se forme sur les flancs de tranchée après deux procédures de gravure plasma. Cette étude sera menée en couplant les techniques de caractérisation XPS et ToF-SIMS afin de déterminer dans un premier temps la composition chimique en surface des matériaux constitutifs des structures complexes (matériau Ashable Hard Mask (AHM) et silicium). Ces matériaux seront analysés sur des zones homogènes et de grandes dimensions définies comme références. Puis, l'analyse de surface sera mise en œuvre sur des structures à géométrie non complexe de (grandes dimensions) en analysant directement les compositions chimiques de surface des lignes (a priori AHM) et des fonds de tranchée (a priori silicium) de ces structures. Enfin, une méthodologie pour caractériser les flancs des motifs gravés dans le cas de structures de plus faibles dimensions a été mise au point en faisant en particulier appel à l'effet de charge différentiel et des analyses AR-XPS (Angular Resolved XPS).

## Chapitre I. Contexte général de l'étude

---

<b>I.1 L'analyse chimique comme support des développements de la microélectronique ...</b>	<b>19</b>
I.1.1 Histoire de la microélectronique .....	19
I.1.2 Miniaturisation des produits de la microélectronique.....	19
I.1.2.1 Réduction des nœuds technologiques .....	19
I.1.2.2 Nouveaux matériaux.....	20
I.1.3 Les étapes de fabrication des puces microélectroniques.....	21
I.1.3.1 Le transistor MOS : composant actif des puces.....	21
I.1.3.2 Principales étapes de fabrication.....	22
I.1.4 Le support analytique pour le développement des circuits intégrés.....	24
<b>I.2 La caractérisation de surface des matériaux .....</b>	<b>25</b>
I.2.1 Principes généraux.....	25
I.2.2 Principes physico-chimiques des techniques de caractérisation en microélectronique.....	26
I.2.2.1 Principe d'interaction électronique en AES.....	26
I.2.2.2 L'interaction des photons avec la matière .....	31
I.2.2.3 L'interaction ion-matière .....	36
I.2.3 La Caractérisation chimique dans la microélectronique .....	40
I.2.3.1 Caractéristiques des techniques .....	40
I.2.3.2 Caractéristiques de l'échantillon .....	43
I.2.3.3 Difficultés expérimentales – artefacts liés à la sonde analytique .....	43
<b>I.3 La caractérisation de surface par l'approche multi-techniques.....</b>	<b>44</b>
I.3.1 L'approche multi-techniques dans la microélectronique.....	45
<b>I.4 Positionnement de la thèse.....</b>	<b>46</b>



Ce premier chapitre vise à détailler le contexte général dans lequel cette thèse a été réalisée. Les besoins analytiques pour le développement des nouvelles générations de puces microélectroniques de la société STMicroelectronics sont de plus en plus cruciaux pour permettre l'élaboration de dispositifs de dimensions de plus en plus réduites et utilisant de nouveaux matériaux aux propriétés adaptées à une excellente performance de ce type de dispositifs.

Tout d'abord, une description du secteur de la microélectronique ainsi que ses besoins de développement industriel pour être dans la course à l'innovation seront présentés. Nous présenterons également l'importance des contrôles physico-chimiques de surface des dispositifs de façon à garantir une excellente qualité de production.

La seconde partie de ce chapitre présentera les principes physico-chimiques des techniques de contrôles chimiques de surface tout en détaillant plus précisément celles qui sont les plus souvent utilisées dans la microélectronique du fait de leur excellente résolution spatiale et de leur sensibilité de détection (techniques AES, XPS et ToF-SIMS). Nous présenterons également dans cette partie l'approche multi-techniques qui consiste à combiner des techniques de caractérisation pour recueillir des informations complémentaires sur l'état de surface des matériaux étudiés. Nous démontrerons tout l'intérêt de cette approche qui fera partie intégrante du sujet de thèse tel que nous le positionnerons en fin de chapitre.

## **I.1 L'analyse chimique comme support des développements de la microélectronique**

### **I.1.1 Histoire de la microélectronique**

Il a seulement fallu à la microélectronique une quarantaine d'année pour s'imposer comme le premier secteur industriel mondial, ce qui n'a jamais été vu dans l'histoire industrielle [2] [3]. Plusieurs dates sont à l'origine de ce développement. En 1947, avec la conception du premier transistor bipolaire sur monocristal de germanium par J. Bardeen, W. Brattain et W.B. Shockley des Bell Laboratories, qui sera commercialisé cinq ans plus tard dans un sonotone. En 1959, date du premier circuit intégré réalisé par J. Kilby. En 1960, le premier transistor **MOS** (Metal Oxyde Semiconductor) est élaboré par D. Kahn et M. Attala d'un transistor à partir d'un Métal déposé sur un Oxyde et un Semiconducteur, et en 1971 Intel commercialise le premier microprocesseur [4] (Intel 4004) comportant 2300 transistors sur une puce de 6cm<sup>2</sup>.

Gordon Moore, co-fondateur d'Intel, énonce en 1965 dans « Electronics Magazine », la loi empirique de Moore [1], comme quoi la complexité des circuits à coût unitaire minimal augmenterait d'un facteur deux environ par an. Il reformulera cette tendance en 1975, en proposant que le nombre de transistors sur un microprocesseur double tous les deux ans.

### **I.1.2 Miniaturisation des produits de la microélectronique**

#### *I.1.2.1 Réduction des nœuds technologiques*

C'est la loi de Moore qui a amené les industriels à augmenter la densité des transistors par puce. C'est possible en réduisant les dimensions des puces microélectroniques. La miniaturisation des puces permet de réduire le temps de réponse des circuits intégrés qui deviennent plus rapides. Pour ce faire, la réduction de la taille des transistors est une étape clef.



L'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductor) a établi une feuille de route (Tableau I-1) à respecter pour les industries de la microélectronique souhaitant rester dans la compétition, qui permet de donner un objectif global en termes de dimensions, performances et coûts des systèmes microélectroniques pour chaque nœud technologique (taille de grille des transistors).

Année de production	2013	2015	2017	2019	2021
DRAM ½ pas (nm)	28	24	20	17	14
Flash ½ pas (nm)	18	15	13	11	9
MPU longueur physique de la grille (nm)	20	17	14	12	10

Tableau I-1 : Extrait de l'ITRS 2013 présentant les objectifs dimensionnels de plusieurs architectures CMOS : mémoire DRAM (Dynamic Random Access Memory), MPU (Microprocessor Unit), Mémoire Flash.

En 2003, la société Américaine Intel produit des transistors avec une grille de 90 nm, et en 2011, elle atteint une dimension de 22 nm. D'autres sociétés intégrées comme STMicroelectronics, dont certains sites de production sont basés en France, travaillent sur des nœuds technologiques différents. Le site de Crolles de ST, basé près de Grenoble, la société Soitec, ainsi que Samsung se sont associés dans le projet **Nano 2017** [5] afin de développer des transistors avec une longueur de grille de 28 nm en travaillant avec une nouvelle technologie de substrat appelée FD-SOI (Fully Depleted-Silicon On Insulator) [6]. Le site de Rousset de la société STMicroelectronics, près d'Aix en Provence, exploite quant à lui les nœuds technologiques de 90 nm minimum.

A chaque nouveau nœud technologique, il est nécessaire de réadapter les processus de fabrication et les méthodologies analytiques pour le développement de la nouvelle technologie. Cela passe par le design de nouvelles architectures, l'intégration de nouveaux matériaux, ainsi que l'utilisation de techniques d'analyses physico-chimique adaptées à la réduction de taille des motifs.

### 1.1.2.2 Nouveaux matériaux

Les composants électriques doivent leur fonctionnement à une architecture complexe de différents matériaux ayant des caractéristiques électriques adaptés. Afin de respecter la loi de Moore et la feuille de route établie par l'ITRS et pour augmenter la densité des transistors par puce, la réduction de taille des composants fait appel à de nouvelles architectures avec des dimensions plus faibles. Pour cela, depuis de nombreuses années, les dimensions des matériaux sont réduites. Quand la réduction des dimensions d'une couche ne suffit plus pour assurer le bon fonctionnement du composant, il est nécessaire d'intégrer de nouveaux matériaux avec des propriétés électriques et chimiques adaptées.

Pour l'étape du « Front End of the Line » (**FEOL**), on peut retrouver ces nouveaux matériaux à différents niveaux : le substrat peut être différent : silicium bulk ou isolant sur silicium (**SOI**) [7]. L'oxyde de grille SiO<sub>2</sub> peut être dopé pour améliorer ses performances. D'autres matériaux peuvent parfois être utilisés dans le seul but de réduire la dimension des motifs, notamment pour les matériaux dits de « masquage » pour dessiner des motifs photolithographiques encore plus réduits. On utilise pour cela des masques dits « durs » (couche de carbone amorphe, par exemple) qui sont déposés en plus des résines utilisées dans l'étape de lithographie pour réduire les dimensions des motifs lors de l'étape de gravure [8].

Au niveau du BEOL ou « Back End », la réduction des dimensions des composants implique une augmentation du nombre des niveaux de métal afin d'assurer une connexion électrique entre tous les différents composants [9]. Afin de ne pas augmenter la taille de la puce finale, on cherche donc à diminuer les épaisseurs et dimensions latérales des lignes de métaux ainsi que des matériaux diélectriques inter-métaux (**IMD** – Inter Metal Dielectric) utilisés pour assurer l'isolation électrique entre chaque ligne de métal [9].

L'Aluminium utilisé pour les lignes métalliques a été progressivement remplacé par le Cuivre (meilleure conductivité). L'intégration du cuivre, nécessite également de remplacer certains matériaux utilisés comme barrière diélectrique (qui empêche la diffusion du cuivre dans les IMD) ; la barrière diélectrique à base de titane et de nitrure de titane (Ti/TiN) utilisée avec l'Aluminium a été remplacée par un empilement à base de tantale et de nitrure de tantale (Ta/TaN) pour les technologies à base de cuivre. Le SiO<sub>2</sub> utilisé comme IMD a également été remplacé au fur et à mesure par des matériaux avec des plus faibles constantes diélectriques : SiO<sub>2</sub> dopé au fluor (**FSG** – Fluorinated Silicon Glass – ou le **FTEOS** déposé à base du **TEOS** – TetraEthyl OrthoSilicate), ou encore du SiO<sub>2</sub> dopé au bore et au phosphore (**BPSG** – Boron and Phosphorous Silicon Glass) [10]. Pour les technologies les plus avancées (c'est-à-dire pour une largeur de grille du transistor de 90 nm et en-deçà), les nouveaux matériaux utilisés comme IMD nécessitent d'avoir des constantes diélectriques encore plus faibles. On cherche à diminuer la densité volumique des matériaux pour faire baisser la permittivité : SiO<sub>2</sub> dopé avec des groupements méthyles CH<sub>3</sub> (SiOC) et utilisation de SiOC poreux : incorporation de nano porosité afin de diminuer drastiquement la densité volumique [9] [10].

L'intégration de ces nouveaux matériaux nécessite également de savoir les caractériser. On cherche premièrement à caractériser leurs états chimiques (composition élémentaire, états de liaison, quantification de dopants...) dans le volume, en surface et aux interfaces, afin d'évaluer leur impact dans la nouvelle architecture définie. On peut alors travailler sur des wafers tests (aucune limitation due aux dimensions), ou bien directement sur les matériaux intégrés dans la nouvelle architecture, notamment dans le cas de mesures de défaillance suite à un dysfonctionnement. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des techniques de caractérisation qui y sont adaptées (informations chimiques recherchées, résolution spatiale, résolution en profondeur, impact de l'analyse sur le matériau *in-situ* ou *off-line*).

### I.1.3 Les étapes de fabrication des puces microélectroniques

#### *I.1.3.1 Le transistor MOS : composant actif des puces*

Le principe de fonctionnement du transistor MOS consiste à moduler la densité de charge permettant le passage d'un courant le long d'une interface isolant-semiconducteur. Un transistor MOS peut être de type N ou P suivant le type de porteurs assurant la conduction du courant : des électrons dans le cas du n-MOS et des trous dans le cas du p-MOS. La technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) repose sur l'utilisation simultanée de transistors n-MOS et p-MOS fabriqués sur un même substrat. Ce composant électronique est le composant de base pour la fabrication des puces microélectroniques. La Figure I-1.(a) présente deux transistors voisins séparés par le STI (« Shallow Trench Isolation », en anglais) qui sert à isoler électriquement deux transistors. L'image TEM de la Figure I-1.(b) montre la coupe d'un transistor MOS.

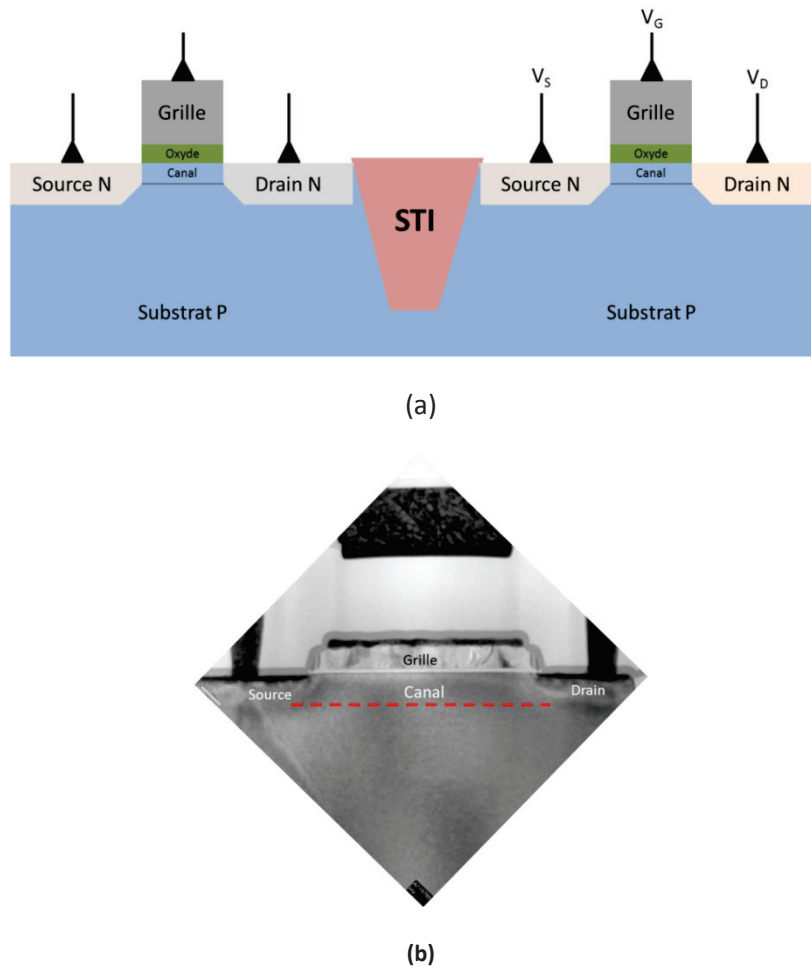


Figure I-1 : (a) Schéma simplifié de transistors MOS voisins; (b) Photo TEM d'un transistor.

La fabrication des circuits intégrés est un processus complexe, composée par plusieurs centaines d'étapes qui peuvent s'étaler sur une durée allant jusqu'à plusieurs mois. Dans la suite, nous décrirons assez brièvement les principales étapes de fabrication d'une puce, pour introduire les étapes concernées par notre étude.

### 1.1.3.2 Principales étapes de fabrication

La fabrication des puces électroniques passe par un ensemble d'étapes et de procédés différents (Figure I-2).

Initialement, le silicium ne se trouve pas à l'état naturel, on le trouve à l'état de silice. On extrait chimiquement le silicium qui est alors sous sa forme polycristalline. A partir de ce matériau, on peut alors fabriquer des lingots de silicium monocristallin pur à 99,99999 % à l'aide du tirage Czochralski. Ces lingots sont ensuite découpés et polis afin d'obtenir des « galettes » ou plaquettes (« wafer » en anglais) avec une épaisseur approximative de 0.5 mm. Afin de gagner en rentabilité, le diamètre des wafers a progressivement augmenté de 50 mm à 300 mm au fil des années. A l'heure actuelle, les industries de la microélectronique travaillent sur des wafers ayant un diamètre s'étendant de 200 mm (8 pouces) à 300 mm (12 pouces). Les prévisions de l'ITRS prévoient, d'ici 2018, l'utilisation des wafers d'un diamètre de 450 mm (18 pouces) [11].

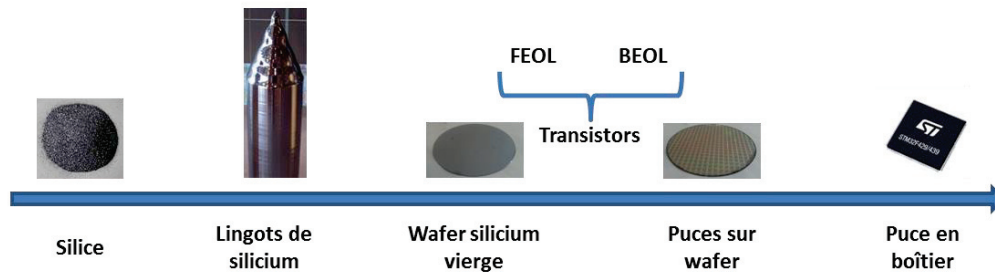


Figure I-2: Principales étapes de fabrication d'un circuit intégré.

La fabrication des circuits intégrés s'effectue dans un environnement très propre et contrôlé que l'on appelle « salle blanche » c'est-à-dire dans des locaux sans poussière avec des conditions de température et d'hygrométrie contrôlées, afin de prévenir toute contamination qui pourrait endommager les fonctionnalités du circuit. Certaines salles blanches sont de classe 10 c'est-à-dire qu'il y a au maximum 10 particules de 500 nanomètres de diamètre dans 28 litres d'air (contre 35 millions dans un environnement urbain). Dans les salles blanches plus avancées, les wafers sont exclusivement manipulés par des robots, pour éviter toute contamination apportée par l'homme.

Pour la conception des circuits intégrés, plus de 400 étapes technologiques sont aujourd'hui nécessaires dépendant fortement du degré de complexité des dispositifs. On peut segmenter ces étapes en plusieurs grandes familles :

- **L'épitanie**, consistant à faire croître un cristal d'un matériau sur un autre matériau.
- **Le dopage**, consistant à introduire des éléments chimiques dans un matériau
- **Le traitement thermique**, consistant à élever la température d'un substrat sous atmosphère contrôlée afin de changer ses propriétés.
- **Le dépôt**, consistant à déposer un matériau sur un autre matériau.
- **La photolithographie**, permettant de définir les motifs des futurs composants dans une résine photosensible
- **La gravure**, consistant à graver un matériau par différentes méthodes.
- **Le polissage mécano-chimique**, pendant lequel on vient aplanir une surface
- **Les nettoyages**, enlevant les éventuels résidus de la surface d'un matériau.

Ces différentes étapes se répartissent en deux zones caractéristiques. La fabrication de la partie active des circuits intégrés (les composants), ainsi que des premières interconnexions locales font partis du FEOL. La fabrication des interconnexions entre les dispositifs actifs et les connexions avec l'extérieur font partis du BEOL.

Une fois toutes les étapes de fabrication du FEOL et du BEOL réalisées, le wafer est alors découpé par puce, chacune intégrant un dispositif complet (zone logique + zone mémoire). Sur chacune des puces découpées, sont soudées des fils (appelé « bonding » en anglais), qui permettent le contact électrique entre l'intérieur de la puce et l'environnement extérieur. Pour finir, la puce est encapsulée dans un boîtier en plastique (« packaging ») afin de la protéger.

Au cours de ces étapes de fabrication, différents problèmes technologiques peuvent intervenir. L'ensemble du processus de fabrication est contrôlé pour vérifier et réajuster le cas échéant, le bon déroulement de la fabrication des circuits intégrés.

### I.1.4 Le support analytique pour le développement des circuits intégrés

Des problèmes de fabrication peuvent être rencontrés tout au long de la chaîne de fabrication, ce qui nécessite le contrôle et la vérification des étapes les plus critiques. Certains de ces points de contrôle sont réalisés sur la chaîne de fabrication, c'est ce que l'on appelle des contrôles en ligne (ou « *in-line* » en anglais). Ils sont réalisés entre deux étapes de fabrication successives, les wafers sont temporairement enlevés de la chaîne de fabrication pour la réalisation du contrôle et aussitôt après, replacés sur la chaîne pour continuer le processus. Pour ce mode de contrôle, les wafers restent constamment dans la salle blanche pour ne pas subir de contamination extérieure. D'autres modes de contrôle sont réalisés hors ligne (ou « *off-line* » en anglais), c'est-à-dire en dehors de la ligne de fabrication et de la salle blanche. Les wafers sont généralement caractérisés dans un laboratoire d'analyse mais dans ce cas, le wafer ne retournera jamais en salle blanche.

La dernière catégorie de contrôle est la caractérisation « *in-situ* ». Dans ce principe d'analyse, l'échantillon ou le wafer est directement analysé (ou testé) après et dans la même chambre que l'opération de fabrication que l'on souhaite contrôler. Parfois, le contrôle nécessite une phase de préparation, qui est quant à elle, réalisée dans une chambre différente de celle de contrôle mais soumis aux mêmes conditions de vide.

De nombreux problèmes technologiques peuvent se produire après différentes étapes de fabrication et qui nécessitent des contrôles *in-line*, *off-line* et même *in-situ*. Un grand nombre de ces problèmes sont répertoriés dans le Tableau I-2.

Localisation du problème dans la chaîne de fabrication	Problèmes induits par les étapes
Général	Détection / Distribution des impuretés
	Identification des résidus (après rinçage, gravure, polissage...)
	Source des tâches sur wafer
	Détection / Identification de particules
Découpe / polissage des wafers	Topographie, rugosité du wafer
Oxydation de surface	Résidus après polissage
	Uniformité épaisseur de l'oxyde formée
Photolithographie / Alignement de masques Couverture de marche (Patterning)	Etat d'oxydation dans les couches et aux interfaces
	Localisation des résidus
Gravure plasma	Défauts des masques lithographiques
	Mauvaises dimensions critiques (CD), dépôt couche de passivation, sous / sur gravure de motifs
Implantation ionique / Diffusion	Profil de dopants après différentes étapes de recuit thermique
Métallisation	Fuites de courant, Jonctions pn défectueuses, micro court-circuit
	Adhésion, interdiffusion, corrosion, électromigration (migration d'atomes)
	Bonding des puces défectueux
Encapsulation en boîtier	Défaillance des contacts électriques
	Défaillance de l'encapsulation
	Problèmes de bonding
	Corrosion

Tableau I-2 : Problèmes induits par les étapes de fabrication d'une puce.

## I.2 La caractérisation de surface des matériaux

Comme nous avons pu le voir dans les parties précédentes, des contrôles chimiques sont nécessaires tout au long de la chaîne de fabrication des puces microélectroniques afin de garantir une bonne stabilité de production. Il existe ainsi de nombreuses techniques de caractérisation chimiques utilisées en microélectronique. Nous traiterons des techniques de caractérisation basées sur le principe physique de l'interaction particule-matière et qui sont les plus adaptées pour caractériser les différents états chimiques localisés sur l'extrême surface des matériaux.

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord les principes théoriques des techniques de caractérisation chimique de surface des matériaux, les plus adaptées pour répondre aux objectifs de nos travaux de thèse. Ensuite, nous détaillerons les différents critères d'utilisations de chacune de ces techniques par rapport aux autres, puis nous finirons par aborder une démarche très utilisée en science, qui permet par le couplage de plusieurs techniques de caractérisation, d'obtenir des informations plus détaillées sur l'état chimique de surface d'un matériau.

### I.2.1 Principes généraux

Les techniques d'analyse de surface que nous allons détailler, ont en commun le même principe d'excitation, basé sur la collision d'une particule incidente avec la matière. Un projectile énergétique va rentrer en collision avec un atome cible immobile de l'extrême surface d'un matériau. A vitesse modérée du projectile, la collision va se traduire par une modification de sa vitesse du fait des processus suivants [12] :

- Excitation ou ionisation de la particule cible, on parle de « perte d'énergie électronique » du projectile.
- Transfert d'énergie à la particule cible, on parle de « perte d'énergie nucléaire » du projectile puisque toute la masse est dans le noyau de la particule cible.
- Changement de nature des deux particules (émission de radiation) : C'est la relaxation.

L'excitation et l'ionisation sont deux perturbations énergétiques auxquelles peut être soumis un atome ou une molécule lors d'une collision inélastique (transfert d'énergie). [13]. Quand un atome dans l'état fondamental reçoit de l'énergie, un électron de son cortège peut passer d'un niveau à un autre moins lié : c'est **l'excitation**.

L'électron revient à sa place en un temps bref (de l'ordre de la nanoseconde) et restitue l'énergie sous forme de rayonnement. Si l'énergie reçue est suffisante pour libérer l'électron de l'attraction du noyau : **c'est l'ionisation positive** [14] [15]. Certaines zones peuvent exercer une attraction suffisante pour que l'atome capte un électron surnuméraire : **c'est l'ionisation négative**. Un ion peut être multichargé en cas de collisions simples ou successives [16].

L'énergie d'excitation ou d'ionisation peut être fournie par différentes perturbations externes : utilisation d'électrons dans le cas de l'AES, de photons en XPS et d'ions pour le ToF-SIMS, techniques que nous aborderons dans nos travaux

### I.2.2 Principes physico-chimiques des techniques de caractérisation en microélectronique

L'analyse de la nature chimique d'une surface est donc basée sur l'interaction entre un faisceau de particules énergétiques avec les atomes d'un matériau. C'est ce principe d'interaction physique qui permet de sonder la nature chimique des matériaux et des structures utilisées en microélectronique. Les produits des interactions particule-matière varient avec la nature et l'énergie du projectile incident. On peut recenser trois interactions particule-matière :

- Interaction électron-matière
- Interaction photon-matière
- Interaction ion-matière

De nombreuses techniques d'analyse chimique de surface basées sur ces interactions sont utilisées dans le domaine de la microélectronique. Parmi ces techniques, la spectroscopie des électrons Auger (AES), la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) ainsi que la spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS) sont particulièrement utilisées. Elles sont chacune basée sur un processus d'interaction différent, ce qui permet d'obtenir des informations chimiques complémentaires.

Nous allons désormais développer les principes physiques des interactions particule-matière des techniques de caractérisation abordées (AES, XPS et ToF-SIMS).

#### *I.2.2.1 Principe d'interaction électronique en AES*

La technique AES est basée sur l'interaction des électrons incidents avec les électrons du cortège électronique de l'atome [17]. La variation de l'énergie incidente des électrons a un impact sur les excitations que peut subir l'atome. La figure 1 de l'Annexe 1 met en évidence les différents impacts des électrons incidents sur la matière en fonction de l'énergie d'incidence.

##### *I.2.2.1.a Notion de dose électronique*

Le faible diamètre du faisceau électronique incident utilisé en AES permet la détection d'éléments chimiques à la surface d'un matériau avec une très haute résolution spatiale. Le faisceau électronique va permettre d'injecter dans le matériau une importante quantité d'électrons et qui vont interagir avec les électrons des atomes du matériau. Le temps d'exposition électronique ainsi que la surface balayé par le faisceau sont des paramètres qui vont influencer sur la quantité d'interactions induites dans le matériau.

Certains matériaux de dernières générations utilisés en microélectronique, nécessitent un contrôle rigoureux des paramètres du faisceau électronique afin d'éviter la modification de la surface. La densité de charges surfacique  $j_a$ , exprimée en mA/cm<sup>2</sup> permet notamment de déterminer le nombre d'électrons bombardés par unité de surface sur un matériau. Pour analyser une zone étendue d'un matériau, l'AES permet de balayer le faisceau électronique sur une surface plus importante. Il est possible de déterminer l'impact de la sonde électronique sur le matériau en fonction de la taille d'analyse, du temps d'excitation et de l'intensité de courant de la sonde électronique. Cette grandeur est plus communément définie par la **dose électronique** [18]. Le sens de dose électronique définie ci-dessous, est à prendre en compte comme une quantité de charges apportées par la sonde électronique sur une aire d'analyse et pendant une durée d'analyse sur la surface d'un matériau.



La dose électronique ( $\phi_{el}$ ) exprimée en  $\text{mC}/\text{cm}^2$ , est déterminée par le produit entre la densité de courant surfacique et le temps de l'analyse ( $t_{analyse}$ ) dans la relation (I-1). La densité de courant surfacique représente le rapport entre l'intensité de courant de la sonde mesurée sur la surface de l'échantillon ( $I_{incident}$ ), et par l'aire de la zone d'analyse ( $S_{analyse}$ ) dans la relation (I-2).

$$\phi_{el} = j_a \times t_{analyse} \quad (\text{I-1})$$

Avec :  $\phi_{el}$  la dose électronique de l'analyse, exprimée en  $\text{mC}/\text{cm}^2$

$j_a$  la densité de courant surfacique, en  $\text{mA}/\text{cm}^2$

$t_{analyse}$  le temps de comptage de l'analyse, en secondes

$$j_a = \frac{I_{incident}}{S_{analyse}} \quad (\text{I-2})$$

Avec :  $j_a$  la densité de courant surfacique, en  $\text{mA}/\text{cm}^2$

$I_{incident}$  l'intensité de la sonde, mesurée sur l'échantillon, en mA

$S_{analyse}$  la surface de l'aire d'analyse, en  $\text{cm}^2$

La dose électronique permet donc de représenter le nombre de charges totales envoyées sur une surface et pendant un temps donné.

#### I.2.2.1.b Transitions énergétiques

Lorsqu'un électron de l'atome-cible reçoit une excitation énergétique extérieure, il peut passer sur un niveau énergétique moins lié (excitation), ou bien être éjecté de l'atome (phénomène d'ionisation). On peut alors collecter avec un système de détection adéquate, les *électrons secondaires*. Plusieurs possibilités apparaissent alors, l'électron excité va libérer son énergie sous forme d'un photon (*transition radiative*) (Figure I-3 (a)) ou bien elle est transmise à un autre électron au repos, et qui peut à son tour s'échapper de l'atome et du matériau si son énergie est suffisante (*transition Auger*) (double ionisation) (Figure I-3 (b)).

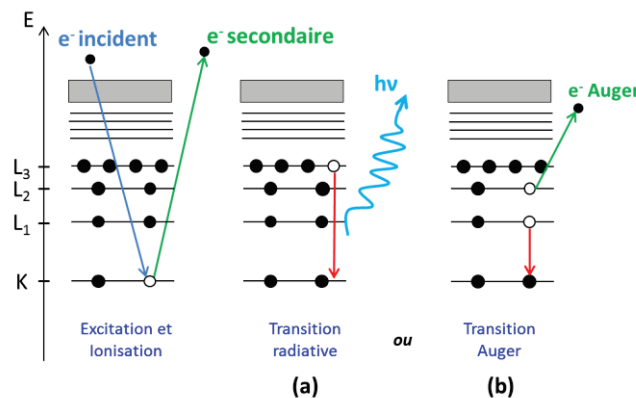


Figure I-3 : Deux types de transitions possibles après ionisation d'un atome :  
(a) transition radiative raie  $K\alpha_1$  ; (b) transition Auger  $KL_1L_2$ .

Dans le cas de la transition radiative, l'énergie du photon correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition :



$$E_{\text{photon}} = E_i - E_j = h\nu \quad (\text{I-3})$$

Dans le cas de la transition Auger, l'électron émis a une énergie qui correspond à la différence d'énergie des niveaux électroniques de l'atome impliqué, du travail de sortie du spectromètre (Figure I-4) et des contributions provenant des interactions énergétiques entre les trous créés dans les couches  $L_1$  et  $L_2$ , ainsi que les éventuelles relaxations intra et extra-atomique [19].

Le calcul complet de l'énergie d'un électron Auger émis à partir d'une transition est connu d'un modèle empirique qui a été suggéré par Chung et Jenkins, considérant les énergies des niveaux de l'atome impliqués et ceux de l'élément suivant dans le tableau périodique.

Si l'on considère un atome de numéro atomique  $Z$ , l'énergie de l'électron Auger provenant d'une transition  $KL_1L_{2,3}$  ( $L_{2,3}$  signifie que les énergies des sous-couches sont très proches et que l'on n'arrive pas à les résoudre séparément) peut s'écrire :

$$E_{c(KL_1L_{2,3})} = E_{l(K)}(Z) - \frac{1}{2} \left[ E_{l(L_1)}(Z) + E_{l(L_1)}(Z+1) \right] - \frac{1}{2} \left[ E_{l(L_{2,3})}(Z) + E_{l(L_{2,3})}(Z+1) \right] - \phi_s \quad (\text{I-4})$$

On voit clairement, que pour une transition  $KL_{2,3}L_{2,3}$ , l'énergie de l'électron Auger sera :

$$E_{c(KL_{2,3}L_{2,3})} = E_{l(K)}(Z) - \left[ E_{l(L_{2,3})}(Z) + E_{l(L_{2,3})}(Z+1) \right] - \phi_s \quad (\text{I-5})$$

Avec  $E_c(KL_1L_{2,3})$  l'énergie cinétique de l'électron Auger émis de la transition électronique  $KL_1L_{2,3}$ ;  $E_l(A)$  l'énergie de liaison d'un électron situé sur la couche électronique A. Et  $\phi_s$  correspond au travail de sortie du spectromètre (varie en fonction de l'équipement).

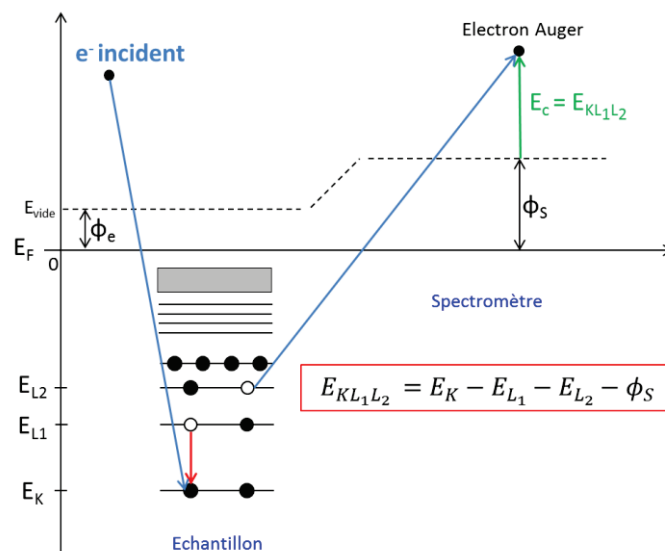


Figure I-4 : Diagramme énergétique d'une transition Auger.

Lorsqu'un processus de relaxation Auger implique un électron provenant d'un même niveau énergétique, la transition  $L_1L_2M$ , par exemple, la transition électronique est nommée *transition de Coster-Kronig*. Un enchainement en cascade peut également se produire à la suite de l'émission d'un photon X ou d'un électron Auger.

Pour les atomes avec un numéro atomique élevé ( $Z$ ), plusieurs transitions Auger peuvent être référencées pour un même élément. Les électrons Auger émis suite à la transition KLL impliquant des niveaux internes de l'atome de silicium par exemple, peuvent induire une seconde transition impliquant des niveaux externes, comme la transition LMM, ou également appelée LVV, avec la lettre « V » pour désigner un niveau électronique de valence. Les transitions radiatives peuvent également induire l'émission de plusieurs photons X secondaires, alors appelés rayons X de fluorescence [20].

Les transitions radiatives et Auger ont chacune une probabilité d'émission : probabilité de  $\omega_j$  pour la radiative et probabilité de  $a_j$  pour l'Auger, avec :  $\omega_j + a_j = 1$  ( $j$  étant l'indice représentant les niveaux énergétiques selon la notation de Siegbahn).

Le rendement d'émission d'un électron Auger et le rendement de fluorescence X varient en fonction du nombre atomique  $Z$  de l'élément chimique (figure 2 de l'Annexe 1). Les éléments chimiques légers (faible  $Z$ ) ont tendance à provoquer une plus forte émission Auger [21] que les éléments lourds.

La probabilité d'une transition Auger est déterminée par la probabilité d'ionisation du niveau de cœur  $i$  et du processus de désexcitation impliquant l'émission d'un électron Auger ou d'un photon. Cette probabilité est appelée la section efficace d'ionisation du niveau énergétique considéré. On peut calculer pour un atome la section efficace totale qui représente la somme des sections efficaces des orbitales atomiques de l'atome considéré.

On utilise le terme de libre parcours moyen inélastique (**IMFP** – Inelastic Mean Free Path, en Anglais) pour définir la distance moyenne qu'un électron peut parcourir entre deux chocs inélastiques. Cette distance dépend de l'énergie cinétique de l'électron et de l'atome émetteur. Dans nos travaux, nous utilisons principalement la formule théorique de Tanuma, Powell et Penn (TPP), appelée l'équation TPP-2M pour calculer l'IMFP dans de nombreux solides et de nombreux matériaux organiques et inorganiques (expression TPP-2M) [22] [23] [24] [25] [26] [27] [28].

#### I.2.2.1.c Déplacements chimiques

Le changement de l'état d'oxydation d'un élément chimique résulte d'un décalage des énergies de liaisons des niveaux électroniques. Cependant, comme trois niveaux énergétiques sont impliqués dans une transition Auger, ce déplacement n'est pas toujours facilement identifié contrairement à un décalage d'un niveau en particulier (comme en XPS). Les énergies cinétiques des électrons Auger de nombreux éléments chimiques sont déjà bien connues et sont référencés dans des bases de données [29] [30], permettant à un analyste de distinguer clairement les différents états d'oxydation d'un élément chimique.

#### I.2.2.1.d Quantification élémentaire

Le nombre d'électrons Auger ayant assez d'énergie pour atteindre la surface et pour passer la barrière de potentiel du matériau est appelé « Intensité » et s'exprime en nombre de coups par seconde. L'intensité réelle des électrons Auger fait intervenir les caractéristiques de collection des électrons de l'analyseur et du détecteur de l'équipement, la section efficace d'ionisation et le nombre d'atome par élément de volume [29] :

$$I_i = I_p N_i \sigma_i \gamma_i (1 + r) \lambda \cos \theta FTDR \quad (I-6)$$

Avec :  $I_i$  : intensité Auger de la transition ABC d'un élément  $i$

$I_p$  : Courant d'électrons du faisceau primaire

$N_i$  : nombre d'atomes de l'élément  $i$  par unité de volume

$\sigma_i$  : section efficace d'ionisation du niveau A de l'élément  $i$

$\gamma_i$  : probabilité d'une transition Auger pour la transition ABC de l'élément  $i$

$r$  : ionisation secondaire du niveau A de l'élément  $i$  par les électrons rétrodiffusés

$\lambda$  : libre parcours moyen inélastique (IMFP)

$\theta$  : angle entre les électrons Auger et la normale à la surface

$F$  : angle solide d'acceptance de l'analyseur – angle entre l'échantillon et les électrons Auger (pour le PHI700 à analyseur à miroir cylindrique (**CMA**)  $\approx 42^\circ \pm 6^\circ$ ).

$T$  : fonction de transmission de l'analyseur (dépend du design)

$D$  : efficacité du détecteur (dépend du détecteur et de son usure)

$R$  : facteur de rugosité de surface (le CMA néglige les effets de rugosité)

La détection des électrons Auger permet de fournir des informations quantitatives d'un échantillon et il est possible de calculer la concentration atomique d'un élément chimique. Pour remonter à la concentration  $X_a$  d'un élément  $a$  présent dans le matériau, on utilise la formule suivante :

$$X_a = \frac{N_a}{\sum N_i} = \frac{I_a/S_a}{\sum I_i/S_i} \quad (I-7)$$

Avec :  $S_a$  : Facteur de sensibilité atomique (**RSF** – Relative Sensibility Factor) de l'élément  $a$

$I_a$  : intensité de l'élément  $a$

Les électrons Auger émis par l'échantillon permettent grâce à leur énergie cinétique, d'identifier les atomes du matériau (les énergies des transitions électroniques sont caractéristiques des atomes). Les transitions Auger impliquant au minimum trois niveaux électroniques, les éléments tels que l'hydrogène et l'hélium ne peuvent donc pas être détectés.

Pour certaines transitions Auger, il est possible d'identifier certaines liaisons chimiques formées entre les atomes dans le matériau (différentes énergies cinétiques pour une même transition Auger dans différents matériaux : transition Si-LMM dans le silicium et le dioxyde de silicium par exemple). La Figure I-5 représente schématiquement la poire d'interaction des électrons dans un solide permettant l'émission de nombreuses particules.

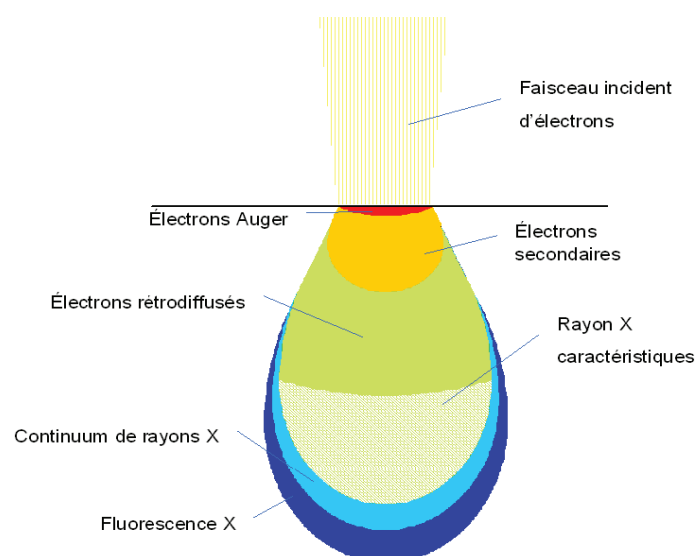


Figure I-5 : Poire d'interaction des électrons dans la matière.

La spectroscopie des électrons Auger permet donc l'analyse de la composition chimique des premières couches atomiques d'un matériau avec une excellente résolution spatiale par l'utilisation d'une sonde de taille nanométrique.

Ainsi, le bombardement des électrons est utilisé pour sonder la nature chimique de la matière. Les différents processus d'émission qui font suite aux interactions des électrons incidents avec les atomes du matériau, permettent de mettre en évidence à la fois la composition chimique de l'échantillon et également de fournir des valeurs quantitatives de la concentration atomique. Les différentes possibilités de détection, ont permis le développement des techniques d'analyses morphologiques et chimiques que l'on connaît aujourd'hui (MEB, MET, EDX, AES...).

#### 1.2.2.2 L'interaction des photons avec la matière

Contrairement aux électrons, les photons sont considérés comme des rayonnements indirectement ionisants et correspondent à des particules non chargées et sans masse.

L'énergie ( $h\nu$ ) des photons incidents est caractéristique de leur impact avec les différents constituants de la matière. La figure 3 de l'Annexe 1 représente les différentes fréquences des ondes électromagnétiques et leurs impacts dans la structure atomique suite aux interactions avec la matière. D'après cette figure, nous pouvons voir que les rayons X, ont l'énergie nécessaire pour interagir avec les électrons de cœur des atomes.

Quel que soit le domaine de fréquence des photons utilisés pour l'analyse chimique, le signal initial des photons bombardés est fortement diminué dans le matériau. Cette diminution, appelée atténuation, est due à l'interaction d'un certain nombre de photons avec les constituants des atomes du matériau.

Un photon d'énergie  $h\nu$ , peut interagir avec la matière par différents processus : par diffusion (Thomson / Rayleigh) [31], par effet Compton [32], par matérialisation, par réaction nucléaire et par effet photoélectrique.

Dans la suite, nous allons développer le principe d'interaction et d'émission de la technique XPS, qui est basée sur l'effet photoélectrique.

## I.2.2.2.a Interaction par effet photoélectrique

L'effet photoélectrique a été observé pour la première fois par Becquerel en 1839. On attribue cette découverte à Einstein, car c'est lui qui a proposé une explication en 1905. L'effet photoélectrique (Figure I-6) se produit lorsqu'un photon incident interagit avec un des électrons de l'atome. La totalité de l'énergie ( $h\nu$ ) du photon incident est transmise à l'électron concerné (appelé photoélectron) si elle est au moins égale à l'énergie d'ionisation du niveau électronique impliqué (réaction à seuil) (Figure I-6 (a)) [33].

L'atome, dans un état instable, va chercher à revenir dans son état fondamental, et va libérer de l'énergie sous forme d'un photon appartenant au domaine des rayons X, pour les éléments chimiques avec un numéro atomique élevé, et des rayons Ultraviolet pour les éléments plus légers (Figure I-6 (b)). L'émission de ce photon secondaire se nomme la fluorescence. La désexcitation de l'atome par un photon secondaire, peut également être accompagnée de l'émission d'un électron Auger (Figure I-6 (c)).

Dans le cas d'un matériau semiconducteur, les électrons émis suite à l'interaction du photon incident avec l'atome vont passer de la bande de valence à la bande de conduction du matériau et vont pouvoir générer un courant électrique [34].

L'effet photoélectrique se produit lorsque l'énergie des photons incidents correspond à celles du domaine des rayons X et des ultraviolets (de quelques eV à 250 keV). L'énergie de ces photons est suffisante pour pouvoir interagir avec les électrons du nuage électronique des atomes. Les photons X vont avoir l'énergie nécessaire pour interagir avec les électrons de cœur, alors que les photons UV ont une énergie plus faible et vont donc pouvoir rentrer en interaction avec les électrons moins liés, situés sur les couches externes (électrons de valence). Ces deux types de photons ne sont pas produit par le même processus énergétique et nécessite donc l'utilisation de deux sources distinctes.

Pour les photons X, la technique de mesure adaptée à la mesure de l'énergie cinétique des électrons de cœur excité suite à l'interaction d'un photon X, est la spectroscopie des photoélectrons X (**XPS** – X-ray Photoelectron Spectroscopy, en Anglais). Pour les photons UV, la technique de mesure est quasiment identique à l'XPS mais concerne les électrons faiblement liés (électrons de valence) et se nomme la spectroscopie des photoélectrons UV (**UPS** – Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, en Anglais).

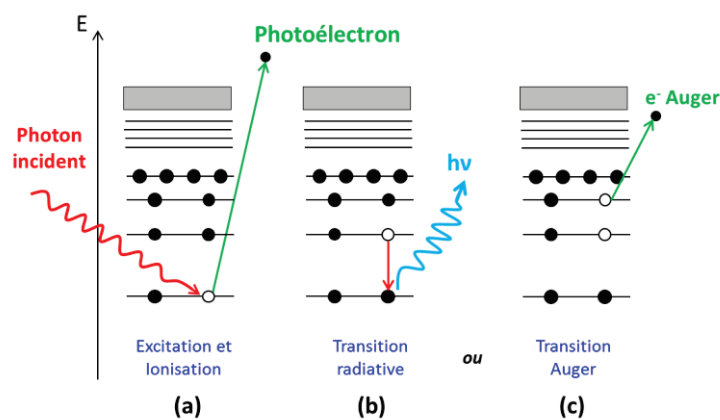


Figure I-6 : Processus d'interaction d'un photon incident avec un électron de cœur.

D'après le diagramme énergétique de la Figure I-7, le photon incident avec une énergie  $h\nu$ , interagit avec un électron de cœur avec une énergie de liaison  $E_L$ . L'échange énergétique entre le photon et le photoélectron expulsé de l'atome avec l'énergie cinétique  $E_C$  peut s'expliquer par la relation d'Einstein :

$$h\nu = E_L + E_C + \phi_S \quad (I-8)$$

Avec  $\phi_S$  le travail de sortie du spectromètre.

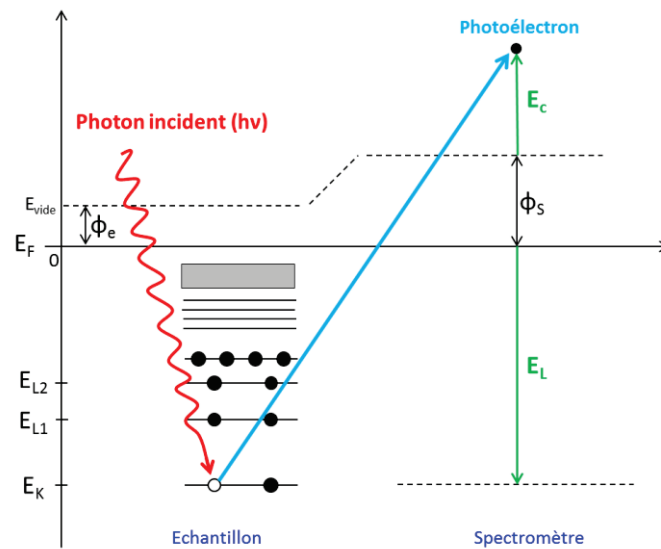


Figure I-7 : Diagramme énergétique de l'interaction d'un photon avec un électron de cœur (XPS).

D'après l'équation (I-8), l'énergie de liaison du photoélectron peut être calculée en mesurant son énergie cinétique lorsque l'énergie des photons incidents et le travail de sortie du spectromètre sont connus.

Les photoélectrons ont des énergies quantifiées. L'énergie de liaison des photoélectrons permet donc d'identifier les éléments chimiques ainsi que la composition atomique de l'échantillon. Les électrons des niveaux électroniques des atomes ont des énergies différentes en fonction de l'environnement chimique de l'atome étudié [35]. Les niveaux électroniques subissent des modifications d'énergies provoquées par les potentiels attractifs des atomes de la liaison chimique, c'est ce que l'on appelle le déplacement chimique.

K. M. Siegbahn [36], qui a reçu le prix Nobel de physique en 1981 pour sa contribution à la spectroscopie électronique haute résolution, a montré que le déplacement énergétique des niveaux de cœur était lié à l'effet de l'état initial de l'atome (déplacement chimique), à l'effet de l'état final (relaxation de l'atome suite à l'émission du photoélectron) et à l'effet de charge en surface du matériau. Ainsi, la variation de l'énergie de liaison d'un photoélectron peut s'écrire :

$$\Delta E_L = -\Delta\varepsilon + \Delta E_R + eV_S \quad (I-9)$$

Avec  $E_L$  l'énergie de liaison du photoélectron,  $\Delta\varepsilon$  le déplacement chimique (état initial),  $\Delta E_R$  la relaxation (état final),  $e$  la charge de l'électron et  $V_S$  le potentiel de surface de l'échantillon.

Si l'on considère un matériau conducteur dont l'effet de charge en surface est quasi nul ( $eV_s \approx 0$ ), la relaxation étant faible devant le déplacement chimique, la variation de l'énergie de liaison dépendra en grande partie de  $\Delta\epsilon$  et donc de l'environnement chimique de l'atome.

### I.2.2.2.b Sensibilité à l'environnement chimique

Pour une liaison chimique hétéronucléaire, le déplacement chimique est fortement influencé par l'électronégativité intrinsèque des atomes mis en jeu. En effet, dans l'exemple de la Figure I-8, les niveaux énergétiques de cœur des atomes de carbone de la liaison C-C, ne subissent qu'un très léger déplacement chimique  $\Delta\epsilon_{(C-C)}$ . L'atome de fluor étant beaucoup plus électronégatif que l'atome de carbone, celui-ci a tendance à attirer plus facilement les électrons de l'atome de carbone. Ainsi pour la liaison C-F, les niveaux énergétiques de l'atome de carbone vont subir un plus fort déplacement chimique :  $\Delta\epsilon_{(C-C)} < \Delta\epsilon_{(C-F)}$ . Les variations d'énergie de liaison des niveaux de cœur peuvent aller de 0,1 à quelques eV. Le déplacement chimique dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et est caractéristique de la nature et du nombre de coordinats entourant l'atome émetteur. Les informations obtenues à partir du déplacement chimique concernent la nature des liaisons chimiques (groupements fonctionnels), l'identification des composés et la détermination des degrés d'oxydation.

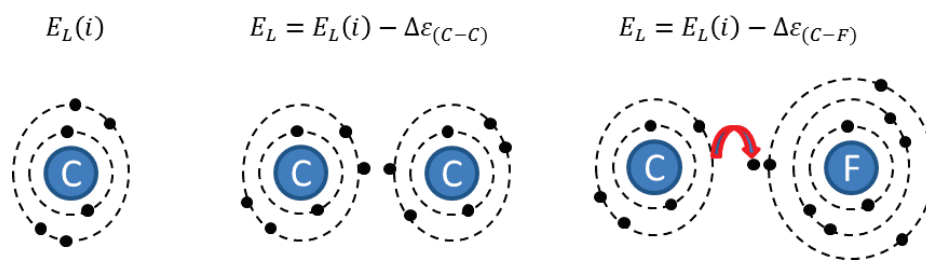


Figure I-8 : Représentation de la variation de l'énergie de liaison  $E_L$ .

La Figure I-9 représente le spectre énergétique des photoélectrons de l'orbitale 1s du carbone émis de la surface d'une couche de carbone amorphe hydrogéné dense après avoir subi un traitement plasma fluoré. Sur ce spectre, nous pouvons facilement visualiser le déplacement chimique des électrons de l'orbitale 1s du carbone en fonction de leur environnement chimique avec un ou plusieurs atomes de fluor. La technique XPS permet également de résoudre les énergies de liaisons des différentes hybridations du carbone ( $sp^2$  et  $sp^3$ ).

La probabilité pour qu'un photon incident interagisse avec un électron d'un niveau énergétique est appelé la section efficace de photoémission ou que l'on connaît également sous le nom de *facteur de Scofield*. C'est une grandeur qui dépend fortement du numéro atomique  $Z$  des éléments chimiques et des niveaux énergétiques considérés.

Le transport des électrons à travers le solide fait apparaître implicitement la notion de libre parcours moyen inélastique. L'IMFP dépend de la nature du matériau et de l'énergie cinétique du photoélectron sous la forme  $E_C^n$ , avec  $n$  est estimé entre 0,54 et 0,81 (la valeur de 0,7 est la plus fréquemment utilisée) [37] [38].

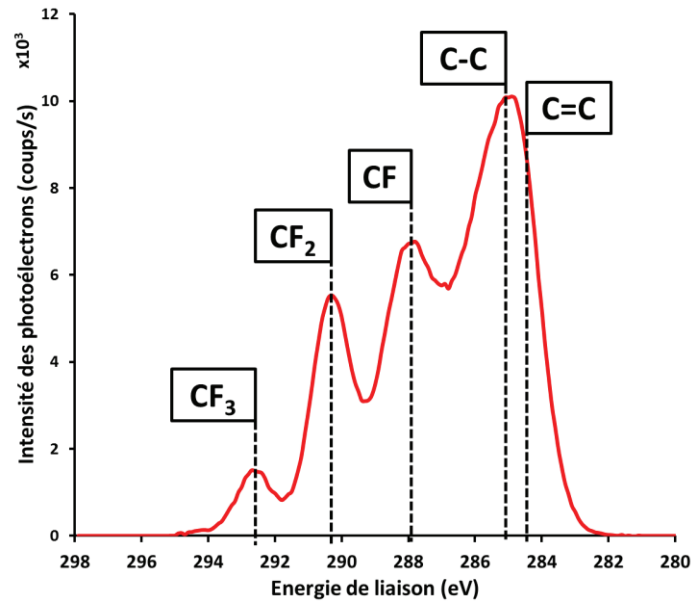


Figure I-9 : Mise en évidence du déplacement chimique – Spectre XPS C 1s d'une surface de carbone amorphe hydrogéné dense (AHM) ayant subi un traitement plasma fluoré.

L'intensité  $I$  d'un pic photoélectrique permet de réaliser la quantification d'un élément ou d'une espèce chimique émettrice et de déterminer les stœchiométries avec une exactitude pouvant être meilleure que 5 %. L'XPS est une méthode d'analyse quantitative. Cette intensité, mesurée sur un spectre particulier après soustraction du bruit de fond, dépend de la concentration atomique  $N$  de l'élément considéré (dans le cas d'une couche homogène d'épaisseur infinie) selon la relation :

$$I = KN\sigma\lambda \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Z}{\lambda \sin\theta}\right) \right] \quad (\text{I-10})$$

Avec :  $K$  est une constante qui dépend de l'appareillage et notamment de la fonction de transmission de l'appareil qui nécessite d'être connue dans la gamme d'énergie étudiée.

$\sigma$  est la section efficace de photoionisation ou facteur de Scofield (probabilité d'ionisation du niveau de cœur considéré)

$\lambda$  est le libre parcours moyen inélastique du photoélectron.

$\theta$  et  $z$  sont respectivement l'angle d'analyse et la profondeur d'analyse

Ainsi, il est possible d'établir très facilement les rapports atomiques de deux éléments A et B d'après la formule :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B (E_B)^{1/2}}{I_B \sigma_A (E_A)^{1/2}} \quad (\text{I-11})$$

Il existe un grand nombre de techniques d'analyses basées sur l'interaction d'un photon avec la matière et qui permettent l'identification chimique d'un matériau.



### *1.2.2.3 L'interaction ion-matière*

L'interaction entre des ions (particules chargées) incidents énergétiques avec la matière [39] [40] est un phénomène différent des interactions déjà abordées dans ce chapitre. Un ion pénétrant dans la matière interagit principalement avec le milieu par une série de collisions de nature coulombienne. On peut classer ces collisions en deux catégories : les collisions élastiques et inélastiques. Les interactions des ions incidents avec la surface dans le cas de la technique ToF-SIMS sont de natures inélastiques.

#### *1.2.2.3.a Les collisions inélastiques*

Dans la gamme d'énergie que nous étudions ( $< 50$  keV) et dans le cas d'ions lourds (césium, or, bismuth), la compréhension des mécanismes des collisions nucléaires est importante pour étudier ceux de la pulvérisation. Ceux-ci sont majoritairement responsables de la mise en mouvement des atomes de la cible qui entraînera éventuellement l'émission de ces derniers. Les mécanismes peuvent également jouer un rôle important dans les effets de migration des éléments au sein des matériaux composés de plusieurs éléments chimiques.

Bien que ces événements soient minoritaires par rapport aux collisions nucléaires dans le cas d'ions lourds avec des énergies de l'ordre du keV, il est intéressant de présenter brièvement les processus électroniques qui contrôlent le pouvoir d'arrêt électronique. Dans le cas d'un ion en interaction avec un atome, ce sont un ou plusieurs de leurs électrons qui peuvent être excités. Pour une certaine énergie cinétique des ions incidents, le pouvoir d'arrêt atteint un maximum. Il est possible de définir trois principaux mécanismes qui composent les interactions inélastiques : la capture électronique, l'excitation et l'ionisation. [41]

#### *1.2.2.3.b Les processus de la pulvérisation ionique*

Nous avons vu précédemment que des ions primaires bombardés sur un matériau, perdent leur énergie cinétique par différents processus de collisions avec les atomes-cibles. L'énergie peut se transmettre successivement aux atomes avoisinants, et ainsi se propager dans le réseau atomique du matériau, jusqu'à ce que l'énergie de chaque particule devienne suffisamment faible pour que les forces de cohésion du matériau les immobilisent. Les transferts énergétiques peuvent conduire à l'émission d'atomes, d'agrégats et de neutres, à travers ou depuis la surface.

La taille du volume d'atomes perturbés et la nature des changements induits dépendent des paramètres de collisions déjà abordés : énergie et masse des ions primaires, masses et natures des atomes cibles et de la densité massique du matériau. A cela s'ajoute également la réponse de la cible à ces perturbations, liées à la nature chimique des particules mises en jeu (énergie de liaison de covalence ou surfacique), mais aussi au comportement de sa surface et bien entendu à l'angle d'incidence qui modifiera naturellement la profondeur des interactions.

Dans cette partie nous présentons les modèles se rapportant à la pulvérisation induite dans les deux régimes de ralentissement nucléaire et électronique par des ions multichargés.

Lors de l'excitation d'un solide par le passage d'un ion-projectile certains atomes mis en mouvement à proximité de la surface peuvent être éjectés du matériau : ce phénomène est appelé pulvérisation (« sputtering », en anglais). En fonction du nombre d'atomes de recul créés par le passage de l'ion, on peut distinguer trois régimes de pulvérisation nucléaire : régimes de collisions simples, régime de cascade linéaire et le régime de cascades non linéaires ou « de pointe » [42] [43] [44].

Quand un ion primaire pénètre dans un matériau, le processus de ralentissement est dominé par l'interaction avec les électrons des atomes-cibles. Les ions lourds rapides induisent une forte excitation électronique locale autour de leur trajectoire qui peut conduire à la mise en mouvement des atomes de la cible, créer des défauts dans le volume autour de la trajectoire et provoquer l'émission d'atomes ionisés ou neutre : c'est la pulvérisation électronique.

#### I.2.2.3.c Le rendement de pulvérisation

La pulvérisation d'un matériau est principalement caractérisée par le rendement de pulvérisation. Le rendement de pulvérisation total  $Y_t$  correspond à la somme des rendements de pulvérisation pour chaque élément émis  $Y_k$ . Le rendement de pulvérisation par élément chimique correspond au rapport entre le nombre de particules émises et le nombre de projectiles :

$$Y_t = \sum_k Y_k \quad (\text{I-12})$$

$$Y_k = \frac{\text{Nombre d'atomes émis}}{\text{Nombre de projectiles}} \quad (\text{I-13})$$

Comme nous l'avons vu précédemment, le rendement de pulvérisation  $Y$  dépend des paramètres du bombardement primaire et de la cible.

La formule théorique la plus régulièrement utilisée est celle basée sur les travaux de P. Sigmund dans le régime de cascade linéaire de la pulvérisation nucléaire [45]. C'est un modèle de pulvérisation basé sur l'équation de transport de Boltzmann, valable pour des cibles monoatomiques (amorphes et polycristallines). Celle-ci a été développée pour une incidence du faisceau proche de la normale à la surface de la cible :

$$Y(E) \propto \frac{0.042 \cdot \alpha(\mu) \cdot S_{Nucl}(E)}{U_b} \quad (\text{I-14})$$

Avec  $E$  l'énergie d'impact,  $S_{Nucl}$  le pouvoir d'arrêt nucléaire,  $U_b$  l'énergie de liaison à la surface,  $\alpha$  est un facteur qui dépend de  $\mu$  (le rapport entre les masses de l'atome cible et incident).

Le rendement de pulvérisation ne dépend que très faiblement de la nature chimique de l'ion, car  $S_{Nucl}(E)$  varie que très légèrement pour les ions lourds. Le rendement de pulvérisation va dépendre de nombreux facteurs, comme l'énergie d'impact [46] [47] ou l'angle d'incidence des ions primaires [48].

La nature chimique du projectile est également un paramètre important pour le rendement de pulvérisation. Nous pouvons distinguer trois catégories : les ions élémentaires monochargés ( $\text{Bi}^+$ ), les ions élémentaires multichargés ( $\text{Bi}^{3+}$ ) et les agrégats et les molécules chargées ( $\text{Bi}_2^+$ ).

Pour les ions monochargés, la nature chimique des ions primaires n'aura que peu d'influence sur le rendement de pulvérisation comparée à l'effet de la masse. Dans le cas des ions multichargés, les mécanismes de neutralisation de la charge peuvent modifier la surface de la cible avant et pendant l'impact. Ceci pourra entraîner une augmentation de la pulvérisation en particulier pour les charges élevées qui peuvent être atteintes par les ions lourds. Enfin, les agrégats et les molécules chargées ont l'avantage de répartir l'énergie sur une plus large surface de la cible. Ces projectiles sont particulièrement intéressants pour l'analyse de matériaux organiques qui sont très sensibles à la densité d'énergie déposée.

#### I.2.2.3.d Intensité des ions secondaires détectés

En supposant que les processus de pulvérisation et d'ionisation soient indépendants, on peut écrire l'équation théorique qui relie la concentration de surface d'un élément k donné au signal d'ions secondaire détecté par :

$$I_k^{\pm n} = I_p Y_k \alpha^{\pm} \eta_k C_k^s \quad (\text{I-15})$$

Avec :  $I_k^{\pm n}$  l'intensité des ions secondaires de l'élément k

$I_p$  l'intensité des ions primaires

$Y_k$  le rendement de pulvérisation

$\alpha^{\pm}$  la probabilité d'ionisation des ions positifs ou négatifs

$\eta_k$  facteur de transmission de l'analyseur

$C_k^s$  la concentration de surface de l'élément k

L'intensité du faisceau d'ions détectée n'est reliée à la concentration de l'échantillon que de façon indirecte. Le choix des conditions expérimentales est important puisque les coefficients  $Y$ ,  $\alpha$  et  $\eta$  dépendent du choix de l'ion primaire, de son énergie, de l'espèce que l'on détecte, de la polarité de son ionisation et des réglages adoptés dans les dispositifs de collecte des ions, de spectromètre et de la détection.

#### I.2.2.3.e L'effet de matrice sur la pulvérisation

Lors du bombardement d'une surface par une particule chargée, la fraction de particules pulvérisées qui sont dans un état ionisé est en réalité très faible. En effet dans la plupart des cas, plus de 99 % des particules pulvérisées sont électriquement neutres. Le fait qu'une particule pulvérisée s'échappe de la surface sous la forme d'un ion dépend de la probabilité d'ionisation et de celle de désexcitation lors de son passage à travers la région de proche surface. La formation d'ions secondaires est donc fortement influencée par le processus d'échange d'électrons entre les espèces quittant le matériau et la surface. D'où la forte dépendance du rendement ionique vis-à-vis des propriétés électroniques de la matrice du matériau.

Les effets de matrice parfois appelés effets de substrat [49] sont d'une manière générale les effets liés à la nature de l'échantillon et susceptibles de changer la relation entre le signal mesuré et la réelle composition de l'échantillon. Les rendements d'ions secondaires peuvent ainsi varier de plusieurs ordres de grandeur et sont dépendant de l'état chimique de la surface. Par exemple, le rendement ionique d'un métal varie drastiquement selon qu'il soit oxydé ou non.

#### I.2.2.3.f Influence de la dose d'ions primaires

La dose d'ions primaires bombardés sur un matériau est un paramètre important qui peut avoir une forte influence sur les dommages créés dans l'échantillon ainsi que sur le rendement de pulvérisation et qui détermine la technique analytique utilisée. En effet, il existe une dose d'ions primaires spécifique pour laquelle l'endommagement dans l'échantillon peut être négligé. Ceci revient à considérer que l'intégrité de la surface analysée est maintenue pendant la durée de l'acquisition. Une définition donnée par Vickerman [50] consiste à dire que la dose surfacique d'ions primaires doit être inférieure à  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> pour être dans des conditions d'analyses dites « statique », ce qui correspondrait statistiquement à moins de 1 % d'une monocouche d'extrême surface recevant l'impact d'un ion primaire.

La dose d'ions primaires surfacique (**PIDD** – Primary Ion Dose Density) est définie comme suit :

$$PIDD = \frac{I \cdot t}{q \cdot A} \quad (\text{I-16})$$

Avec  $I$  l'intensité du courant ionique (A),  $t$  le temps d'acquisition (s),  $q$  la charge de l'ion primaire (C) et  $A$  la surface bombardée (m<sup>2</sup>).

Il est possible de collecter, avec des systèmes de détection adéquate, les ions secondaires pulvérisés suite aux interactions des ions primaires avec le matériau. L'application d'une différence de potentiel entre le détecteur et l'échantillon, permet de récupérer les ions secondaires pulvérisés hors de la surface du matériau. En fonction de la charge (positive ou négative) des ions secondaires (SI – Secondary Ions), le potentiel aux bornes du détecteur peut être ajusté pour attirer les ions [50]. Les ions sont ensuite comptabilisés et identifiés à partir de leur masse atomique. L'identification des éléments chimiques d'un matériau à partir du bombardement ionique est principalement basée sur la détection en masse des SI. Les nombreux instruments d'identification de la composition chimique des matériaux à partir du phénomène de pulvérisation, sont basés sur la spectrométrie massique des ions secondaires (SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometry, en anglais).

Les conditions statiques de bombardement ionique permettent d'analyser un échantillon sans dégrader sa surface. La technique SIMS utilisant le régime statique (**S-SIMS**) voit le jour à partir du début des années 70, à Münster (Allemagne) par le groupe de recherche de Benninghoven [51]. Ils montrent alors que dans le cas d'analyse à très faible dose ionique, la technique S-SIMS permet d'analyser l'extrême surface d'un matériau, et d'avoir une information chimique provenant des premières couches atomiques. L'utilisation d'une très faible dose d'ions primaires résulte d'un très faible rendement de pulvérisation d'ions secondaires. Il est alors nécessaire de développer des systèmes de détection à très haute sensibilité : détecteur à temps de vol (ToF – Time of Flight) par exemple. Le **ToF-SIMS** est aujourd'hui un équipement de caractérisation chimique qui permet la détection et l'identification de la composition chimique de l'extrême surface d'un solide, et il est largement utilisé dans de nombreux domaines d'applications, notamment dans l'industrie des semiconducteurs.

Comme nous l'avons abordé précédemment à travers les descriptions réalisées sur les différentes interactions particule-matière, il existe aujourd'hui un éventail complet de techniques qui permettent de déterminer l'ensemble des propriétés physiques, chimiques et cristallographiques d'un matériau quelconque. Ces techniques fournissent des informations variées sur les caractéristiques chimiques d'un matériau. En fonction de l'information recherchée, de la nature de l'échantillon et des possibilités de l'équipement, certaines de ces techniques vont être plus adaptées que d'autres.

### 1.2.3 La Caractérisation chimique dans la microélectronique

Alors qu'au début du XX<sup>e</sup> siècle, il n'existait que quelques techniques de caractérisation chimique ; aujourd'hui, grâce aux nombreuses avancées scientifiques, nous pouvons en dénombrer un très grand nombre qui peuvent être utilisées dans le domaine de la microélectronique. Les grandes diversités des techniques, des matériaux et des dimensions des structures microélectronique rendent leur choix d'utilisation de plus en plus complexe. En effet, l'analyste doit avoir clairement identifié les objectifs d'études de son échantillon pour choisir la technique la plus adaptée.

Ce sont les caractéristiques morphologiques connues de l'échantillon (taille, structure, rugosité, densité), sa nature chimique (isolant, conducteur, semiconducteur, polymère) et les connaissances des différents atouts et contraintes des techniques qui permettront de réaliser une analyse chimique de qualité.

Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques de l'ensemble des techniques de caractérisation chimique quel que soit le phénomène d'interaction mis en jeu. Ensuite, nous verrons que les caractéristiques de l'échantillon sont également à prendre en compte pour le choix de la technique d'analyse la plus adaptée. Une fois l'échantillon et la technique compatible, des difficultés expérimentales peuvent être rencontrées lors de l'impact du faisceau d'analyse sur l'échantillon, phénomènes abordés dans la suite.

#### *1.2.3.1 Caractéristiques des techniques*

La plupart des techniques sont mises en œuvre dans des instruments sous ultravide (entre  $10^{-7}$  et  $10^{-12}$  mbar), la nature de l'échantillon apparaît être alors le paramètre le plus important pour le choix de la technique. Les conditions de travail sous ultravide, nécessitent que l'échantillon puisse supporter cette pression sans qu'elle influe sa nature. On comprend alors pourquoi les échantillons de nature liquide ou gazeux ne sont pas adaptés aux techniques instrumentales nécessitant un vide poussé. Le dégazage de l'échantillon dans l'enceinte peut rendre également sa mesure difficile.

Les techniques d'analyses, présentées dans ce manuscrit sont principalement basées sur le processus d'interaction d'une particule incidente avec la matière, et d'un système de détection et de collection capable de récupérer les informations chimiques relatives au matériau. Une technique d'analyse nécessite donc un ensemble de pièces et d'instruments qui permettent le fonctionnement de l'équipement final. Il existe un grand nombre d'instruments possibles pour une même technique d'analyse, et ce sont les caractéristiques de ces instruments qui détermineront les caractéristiques de la technique d'analyse. La technique est donc composée d'instruments permettant la création du faisceau d'analyse, d'un porte échantillon et d'un système de détection. Les possibilités de construction de ces instruments peuvent différer, et vont avoir une influence sur les performances finales de l'équipement.

Six caractéristiques fondamentales des instruments qui peuvent composer l'ensemble des techniques abordées sont identifiées :

- la résolution chimique
- la limite de détection
- la taille de sonde de l'analyse ou la résolution spatiale latérale
- la nature de l'information chimique
- la profondeur d'analyse
- mesure destructive

La **résolution chimique** d'une technique correspond à la capacité de l'analyseur de pouvoir séparer deux raies mesurées (en général énergétiques ou massiques) ayant une différence d'énergie (ou de masse) très faible. Pour les techniques spectroscopiques comme l'AES ou l'XPS, la résolution énergétique absolue ( $\Delta E$ ) est généralement connue comme étant la largeur à mi-hauteur (**FWHM** – Full Width at Half Maximum) d'un pic de calibration (généralement en XPS on utilise le pic de l'argent Ag 3d5/2). On parle de résolution énergétique relative pour le rapport  $\Delta E/E$ . Le rapport  $E/\Delta E$  est appelé : *pouvoir de résolution*.

Pour l'ensemble des techniques, la résolution chimique dépend essentiellement du type d'analyseur utilisé pour l'analyse. Les analyseurs présentent des systèmes de détection qui varient, et qui permettent d'avoir une résolution chimique différente. Pour l'AES, la résolution énergétique relative est de l'ordre de 0,3 à 0,6 % pour un analyseur à miroir cylindrique, et de 1 à 2 % pour un analyseur à miroir hémisphérique. L'XPS quand à lui permet d'avoir une résolution en énergie relative qui peut atteindre 5,3 meV dans le cas d'un analyseur hémisphérique [33].

Pour les spectrométries de masse, la résolution en masse s'exprime par le rapport :  $M/\Delta M$ , équivalent au *pouvoir de résolution en masse*. On cherche à avoir un pouvoir de résolution le plus élevé possible [52]. Par exemple pour la technique S-SIMS avec un détecteur à temps de vol (ToF), on peut atteindre un pouvoir de résolution en masse de l'ordre de 20000 sur une gamme d'ions de rapport masse sur charge ( $m/z$ ) de 500000, alors qu'un analyseur de type Quadripôle permet d'atteindre un pouvoir de résolution de 2000 sur une gamme de 8000  $m/z$ .

La **limite de détection** (ou sensibilité) d'une technique, correspond à la plus faible concentration d'un élément chimique capable d'être détecté à la surface de l'échantillon. Cette valeur dépend des caractéristiques du faisceau primaire, du système de collection des particules secondaires, du détecteur de l'équipement et également de la particule détectée [50]. Cette concentration peut être exprimée en atomes par centimètre cube ( $\text{atomes.cm}^{-3}$ ), ou en pourcentage atomique (par rapport au nombre total d'atomes par  $\text{cm}^3$  de la matrice). Dans le cas d'un matériau de silicium, les limites de détection vont d'une valeur maximale de  $5.10^{22} \text{ at/cm}^3$  (ou 100 % at), jusqu'à une valeur minimale de l'ordre de  $1.10^{12} \text{ at/cm}^3$  (ou 10 part per trillion- ppt). Pour la plupart des techniques, on utilise plutôt la seconde notation : le pourcentage atomique.

La **taille de sonde**, ou appelée également la résolution spatiale latérale, correspond au diamètre du faisceau incident sur la surface de l'échantillon. La colonne primaire d'un équipement utilise des composants (généralement des lentilles électromagnétiques ou lentilles optiques) qui permettent la focalisation du faisceau de particules incidentes sur la surface. La résolution spatiale latérale est la distance minimale qui sépare deux points contigus pour qu'ils soient correctement discernés par le système de détection. Les diamètres des sondes analytiques possibles s'étendent de quelques nanomètres jusqu'à quelques millimètres pour les techniques de caractérisation citées plus haut.

La **nature de l'information chimique** obtenue dépend à la fois de la nature des particules incidentes et de la nature des particules détectées. Dans certains cas, l'information chimique est élémentaire, c'est-à-dire que l'on identifie la nature des éléments chimiques présents en surface ou en profondeur de l'échantillon. Dans d'autres cas, l'information chimique peut être basée sur la détection des liaisons chimiques voir moléculaires, c'est-à-dire que l'on détecte des fragments ou des molécules entières, ou l'environnement chimique des atomes.

De par les particules détectées, la **profondeur d'analyse** diffère entre les techniques (vu précédemment). En effet ce paramètre dépend essentiellement de l'énergie cinétique des particules émises par l'échantillon. Plus l'énergie de la particule sera faible, moins grande sera la profondeur et inversement. La profondeur d'analyse ou profondeur d'information pourra être de quelques Angströms (information provenant uniquement des premières couches atomiques), jusqu'à atteindre une dizaine de nanomètres pour d'autres techniques.

Avec les notions ainsi apportées, il est plus facile de comprendre le paramètre de « mesure destructive ». La mesure destructive dépend donc des conditions expérimentales choisies pour la mesure. Dans certains cas, il peut se produire un artefact de mesure, et l'interaction peut provoquer la destruction du matériau (interaction des électrons sur des matériaux organiques) Les caractéristiques de l'échantillon sont également très importantes à prendre en compte lors de l'analyse pour éviter de le dégrader pendant ou avant l'analyse (lors de sa préparation pour réaliser l'analyse).

La littérature contient de nombreux diagrammes [53] qui représentent le classement des techniques en fonction des trois caractéristiques suivantes : la limite de détection représentée sur une échelle logarithmique, la taille de la sonde d'analyse et de la nature de l'information chimique obtenue (Figure I-10).

A partir de ce diagramme, nous pouvons visualiser les principales différences entre les équipements présentés dans les parties précédentes. Alors que la technique AES permet de réaliser une analyse avec une taille de sonde allant jusqu'à 10 nm de diamètre, elle reste moins sensible (0.1 % at) que les techniques SIMS (10 ppb pour le ToF-SIMS et 10 ppt pour le D-SIMS). Le Tableau I-3 permet de résumer les caractéristiques des techniques de caractérisation pour celles utilisées lors de cette thèse.

*Image non affichée par manque d'autorisation de diffusion*

Figure I-10: Classement des techniques en fonction de la limite de détection et de la taille de sonde ([www.eag.com](http://www.eag.com)).






	Spectroscopie électronique		Spectrométrie de masse
Technique	AES	XPS	ToF-SIMS
Principe			
Type d'analyse	Quantitative	Quantitative	Quantitative (avec Référence)
Nature de l'information	Elémentaire (sauf H et He)	Elémentaire et états chimiques (sauf H et He)	Moléculaire et élémentaire
Résolution en profondeur	0.5 à 5 nm	2 à 8 nm	0.2 à 0.5 nm
Diamètre sonde	8 nm	10 $\mu\text{m}$	0.1 $\mu\text{m}$
Limite de détection	0.5 à 1 % atomique	1 % atomique	ppm
Mesure destructive	Non	Non	Non

Tableau I-3 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des techniques de caractérisation utilisées.

### 1.2.3.2 Caractéristiques de l'échantillon

Le choix de la technique passe par la connaissance des principaux avantages de chaque équipement / technique, mais aussi par les propriétés intrinsèques de l'échantillon que l'on souhaite analyser. Ces deux informations ne sont pas à prendre séparément. Les propriétés chimiques, électriques, morphologiques et mécaniques de l'échantillon vont permettre de présélectionner certains équipements.

L'échantillon peut être composé par un seul matériau, ou bien par de multiples matériaux ayant différentes propriétés, arrangés entre eux dans une structure complexe, comme par exemple dans le domaine de la microélectronique. La technique choisie, pourra être différente entre un échantillon constitué par un seul matériau et de taille suffisamment grande et un échantillon constitué par un empilement de différents matériaux inclus dans une structure de faibles dimensions.

Les propriétés chimiques des matériaux sont également à prendre en compte. Certains matériaux comme les polymères ou les isolants utilisés dans l'industrie de la microélectronique peuvent poser des difficultés expérimentales en cas de bombardement électronique notamment. Le protocole expérimental utilisé peut également être différent si l'échantillon est sous forme de poudre par exemple. Les propriétés mécaniques, comme la densité du matériau ou sa dureté, peuvent également poser des difficultés analytiques. La taille du matériau (ou de l'échantillon) est également un paramètre important. En effet dans le secteur de la microélectronique, les matériaux à analyser atteignent parfois de très faibles dimensions. Il faut pour cela utiliser des techniques ayant des tailles de sonde d'analyse adaptée à la dimension du matériau à étudier.

Lorsque l'équipement le plus adapté pour l'étude de l'échantillon est identifié, l'analyste peut rencontrer de nouvelles difficultés analytiques, provoquées par l'interaction du faisceau primaire de la technique avec l'échantillon. Nous parlons alors d'artefact de mesure. Les artefacts de mesures sont bien connus, et nous en discutons davantage par la suite.

### 1.2.3.3 Difficultés expérimentales – artefacts liés à la sonde analytique



Même si la technique choisie a toutes les caractéristiques nécessaires pour répondre aux besoins de l'analyste, il peut cependant se produire des artefacts de mesure. Ils sont essentiellement provoqués par la sonde d'analyse, mais il se peut également que la structure géométrique de l'échantillon provoque des difficultés analytiques.

Il existe trois principaux artefacts de mesure liés à la sonde analytique, induisant de nombreux changements de la surface des matériaux : les changements dans la structure physique (création de défauts [54], perturbation de la structure cristalline ou de la topographie de surface [55]), les changements de la structure chimique et électronique (réduction de l'état d'oxydation [56] et rupture des liaisons chimiques [57]) et les changements de la composition chimique (adsorption atomique [58], redistribution atomique en surface et la désorption atomique [56]).

Il est possible que certaines espèces volatiles présentes à la fois sur la surface et dans l'échantillon puissent s'évaporer ou se sublimer sous bombardements électroniques ou photoniques et ainsi provoquer la désorption atomique. L'interaction entre ces faisceaux et l'échantillon provoque l'ionisation des atomes et peut mener dans certains cas, à une multiple ionisation favorisant ainsi la rupture des liaisons chimiques et conduisant à la désorption de certains atomes. Ces phénomènes sont connus depuis de nombreuses années et sont plus communément appelés : « Electron-Stimulated Desorption » (**ESD**) dans le cas d'un électron provoquant la désorption atomique, « Photon-Stimulated Desorption » (**PSD**) pour un photon, et « Auger-Stimulated Desorption » (**ASD**) provoquée par l'émission d'un électron Auger.

Finalement, de nombreux artefacts de mesures peuvent se produire lors de l'interaction du faisceau primaire sur un échantillon. Dans cette partie, nous avons pu montrer qu'il existe un large choix de techniques de caractérisation chimique applicable sur une grande diversité de matériaux et de structures appliquées dans l'industrie de la microélectronique. Malgré ces grandes diversités, les artefacts de mesures ont un impact important sur les résultats. L'utilisation de plusieurs techniques complémentaires sur un même échantillon peut permettre de pallier à ces difficultés expérimentales et de collecter finalement les informations chimiques de l'échantillon.

### **I.3 La caractérisation de surface par l'approche multi-techniques**

Au début de la commercialisation des équipements dans les années 60 et 70, tous n'étaient pas disponibles dans les laboratoires. Il a fallu attendre quelques dizaines d'années pour que ces instruments se démocratisent et que les laboratoires ou les entreprises puissent s'équiper d'équipements variés et complémentaires.

Ainsi, de nombreuses études ont vu le jour pour caractériser un matériau par différents équipements, basés sur des principes de fonctionnement complémentaires. C'est un avantage important d'avoir accès à un large choix d'équipements pour faire de la caractérisation. Le couplage des équipements permet de croiser les informations chimiques d'un échantillon et donc d'avoir une meilleure connaissance de celui-ci. Ce type d'étude est dénommé analyse chimique par ***l'approche multi techniques***.

### I.3.1 L'approche multi-techniques dans la microélectronique

Comme chaque technique permet d'obtenir une information chimique différente (composition élémentaire, environnement chimique, composition moléculaire, structure cristalline, états vibrationnels, profil de dopants en profondeur...) ou une information morphologique (image en électrons secondaires, en électron transmis (TEM), ou de surface (AFM)...) la combinaison des techniques dans le secteur de la microélectronique est particulièrement utilisé.

Ravizza *et al* [59] ont par exemple utilisé la complémentarité ToF-SIMS / XPS afin de caractériser la distribution d'azote dans des couches de SiON utilisées comme oxyde de grille et oxyde tunnel dans les transistors, en fonction de différentes températures de recuit après dépôt. La complémentarité de ces équipements leur a permis d'identifier, qu'en dépit d'un effet de matrice qui complique l'évaluation de la dose de l'azote en ToF-SIMS, une très faible quantité d'azote est localisée à l'interface avec le substrat de silicium et que notamment, le pic  $\text{SiN}^-$  en ToF-SIMS pouvait être corrélé aux pics Si-N et N-O identifiés en XPS afin de rendre semi-quantitative la caractérisation ToF-SIMS. Un autre exemple permettant de coupler plusieurs techniques de caractérisations chimiques a été décrit par Goodman [60]. Il a utilisé les techniques AES et XPS afin de montrer l'avantage d'utiliser différentes techniques pour pallier l'effet de charge provoqué lors de caractérisations chimiques dans le cas d'analyses de fines couches de matériaux isolants ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NiO et MgO) déposés par différentes méthodes (CVD, PECVD, dépôt sol-gel...) sur des métaux différents (Mo, W, Ta, Re).

De manière identique, des études basées sur l'approche multi-techniques ont été réalisées en combinant plus que deux techniques de caractérisation : notamment Shallenberger *et al* [61] ont utilisé la complémentarité des techniques XPS, AES, SIMS, RBS et TEM pour caractériser avec précision l'épaisseur de fines couches de  $\text{SiO}_2$  induit lors de l'implantation ionique d'atomes d'oxygène à faible énergie dans du silicium.

D'une autre manière, l'approche multi-techniques peut être particulièrement utile en couplant des techniques de caractérisations chimiques et physiques. Barozzi *et al* [62] ont par exemple souhaité caractériser par AFM (Atomic Force Microscopy), la surface du fond de cratères induits par SIMS dynamique dans un empilement TiN/STO/TiN/Si (STO ( $\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ ) étant des matériaux à forte constante diélectrique « high-k ») utilisé dans le développement de dispositifs à cellules mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory). Cette approche leur a permis d'identifier que la rugosité de fond de cratère SIMS en utilisant la rotation Zalar, était différente dans le TiN, le STO et le silicium et que la présence d'azote avait un impact important sur l'état de surface lors de la pulvérisation par SIMS.

Ainsi, l'approche multi-techniques se montre un outil puissant, pour caractériser des matériaux et structures pour lesquels l'utilisation d'une seule technique n'est pas suffisante pour déterminer les informations attendues. Cette approche permet de pallier les limites de chaque équipement et les différentes difficultés expérimentales de caractérisation qui peuvent être rencontrées.

## **I.4 Positionnement de la thèse**

Nous avons identifié dans ce chapitre que le domaine de la microélectronique est en perpétuelle évolution et que le développement de puces de nouvelle génération passe en particulier par le développement de nouveaux dispositifs caractérisés à la fois par des dimensions très réduites mais aussi par l'utilisation de nouveaux matériaux destinés à assurer la performance élevée attendue de la part de tels dispositifs. STMicroelectronics est un des leaders de ce développement et cette thèse CIFRE au sein de STMicroelectronics a donc pu être fondée sur des problématiques industrielles liées à ce développement qui interviennent à différentes étapes de la conception de dispositifs de nouvelles générations.

Une problématique a été identifiée lors des tests électriques en fin de procédé de fabrication qui ont révélé des dysfonctionnements dus à des court-circuits. Ces dysfonctionnements électriques ont été identifiés comme étant dus à la présence de bulles d'air nanométriques dans les IMD du BEOL, formées par la réaction d'atomes d'hydrogène et de fluor. Ces derniers pouvant provenir de l'isolant FTEOS, des caractérisations chimiques de surface par AES ont été réalisées sur les couches de FTEOS afin de vérifier les concentrations atomiques du fluor. Cependant, ces analyses ont révélé des fluctuations de la concentration atomique en fluor dont l'origine n'a pas été clairement identifiée par les analystes.

Une seconde problématique a été identifiée et concerne la caractérisation de la composition chimique de la couche de passivation qui se forme sur les flancs des tranchées d'isolations (STI) au cours de l'étape de gravure plasma qui permet de définir, en plus de l'étape de la photolithographie, les dimensions des nouvelles cellules mémoire développées par STMicroelectronics. En effet, dans le cadre du développement d'une nouvelle architecture de puce, l'objectif est de réduire les dimensions des STI et cela a nécessité de réadapter les conditions de gravure. Or, celles-ci impactent la composition chimique de la couche de passivation formée sur les flancs des tranchées qui est susceptible d'induire des modifications des dimensions latérales des motifs. Cependant, les caractérisations chimiques sur la surface de parois verticales, qui plus est, sur des structures de dimensions très réduites est difficilement réalisable.

Face à ces problématiques, STMicroelectronics dispose d'un accès à plusieurs techniques de caractérisation chimique de surface, telles que : AES, XPS, D-SIMS, ToF-SIMS, financés par des fonds publics et mis à disposition grâce à la plateforme de Caractérisation CIMPACA dont STMicroelectronics fait partie.

Ainsi, dans le chapitre III, nous nous sommes concentrés sur la caractérisation chimique des couches de FTEOS. Au vu des fluctuations de la concentration atomique du fluor dont l'origine n'a pas été clairement identifiée, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude d'artefacts de caractérisation AES sur ces matériaux FTEOS utilisés dans les structures de dimension réduite. En effet, nous avons noté dans ce chapitre I que la technique AES permet des analyses sur des zones très réduites. Toutefois, diminuer significativement la taille de la zone d'analyse signifie augmenter la dose électronique. Ainsi, l'influence de la dose électronique de la sonde analytique AES sur la surface des matériaux de FTEOS et de SiO<sub>2</sub> (matériau classiquement utilisé comme matériau à faible constante diélectrique et utilisé ici comme référence) a été étudiée. Ensuite, nous avons défini un protocole analytique permettant de combiner les techniques AES et XPS, (approche multi-techniques) afin de pouvoir compléter l'étude de l'artefact induit en surface du FTEOS par la sonde électronique AES.

Dans le chapitre IV, nous avons par ailleurs cherché à caractériser la composition chimique de la couche de passivation présente sur les parois verticales des motifs après deux étapes de gravure plasma en distinguant l'effet de chacune de ces deux étapes. Cette étude a d'abord été basée sur des structures de dimensions adaptées à l'utilisation de la technique XPS. Comme nous l'avons noté dans ce chapitre I, cette technique donne une information de type quantitative sur les éléments et leurs environnements chimiques. La démarche multi-techniques a été mise en œuvre grâce à la technique ToF-SIMS qui permet d'avoir une plus grande sensibilité de mesure sur une profondeur sondée plus faible que la technique XPS. Les méthodes d'analyses standard et d'analyses angulaire (**ARXPS** – Angular Resolved XPS) ont ainsi été mises en œuvre pour déterminer la composition chimique de la couche de passivation au niveau des flancs et fonds des tranchées pour des structures de très faibles dimensions proches des développements actuels.



## Chapitre II. Matériaux et méthodes expérimentales

---

<b>II.1 Matériaux et échantillons .....</b>	<b>51</b>
<b>II.1.1</b> Caractérisation des matériaux FTEOS .....	51
II.1.1.1 Oxyde de silicium dopé au fluor – FSG .....	51
II.1.1.2 Dioxyde de silicium – SiO <sub>2</sub> .....	52
<b>II.1.2</b> Etude des flancs de gravure .....	52
II.1.2.1 Echantillons .....	52
II.1.2.1 Etapes de gravure plasma .....	53
II.1.2.2 Masque photolithographique.....	54
II.1.2.3 Zones étudiées du masque lithographique .....	55
<b>II.2 Les techniques de caractérisation .....</b>	<b>57</b>
<b>II.2.1</b> Spectroscopies d'analyse de surface .....	57
II.2.1.1 La spectroscopie des électrons Auger .....	57
II.2.1.2 La Spectroscopie de photoélectrons X .....	67
II.2.1.3 La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) : .....	71
<b>II.2.2</b> Autres techniques de caractérisation .....	74
II.2.2.1 Microscope électronique à balayage – SEM .....	74
II.2.2.2 Profilomètre optique 3D sans contact .....	75
<b>II.3 Expérimentations .....</b>	<b>75</b>
<b>II.3.1</b> Caractérisations des matériaux FTEOS.....	75
II.3.1.1 Impact de la dose électronique en AES .....	75
II.3.1.2 Complémentarité AES et XPS.....	77
<b>II.3.2</b> Caractérisations des flancs de gravure .....	79
II.3.2.1 Caractérisation XPS conventionnelle .....	79
II.3.2.2 Caractérisation AR-XPS.....	84
II.3.2.3 Complémentarité XPS et ToF-SIMS.....	85
<b>II.4 Conclusion .....</b>	<b>87</b>



Ce chapitre permet d'aborder dans un premier temps, les matériaux et échantillons sur lesquels les travaux de la thèse ont été réalisés. Ensuite, les techniques de caractérisation ainsi que les différentes méthodologies analytiques seront détaillées.

## II.1 Matériaux et échantillons

Dans cette partie, nous décrivons les matériaux et échantillons étudiés lors des études expérimentales. Nous séparons volontairement les études, car leurs problématiques sont assez différentes.

### II.1.1 Caractérisation des matériaux FTEOS

#### II.1.1.1 Oxyde de silicium dopé au fluor – FSG

Les matériaux diélectriques d'oxyde de silicium dopé au fluor sont nommés plus communément « Fluorinated Silicon Glass » (FSG) ou « Fluorine doped TetraEthyl OrthoSilicate » (FTEOS). En dopant le dioxyde de silicium avec des atomes bien choisis, il est en effet possible de faire baisser la constante diélectrique des matériaux –  $k$  – (équivalente à la permittivité relative  $\epsilon_r$ ). Le dopage avec des atomes de fluor permet d'atteindre une valeur de  $k$  qui varie de 3,2 à 3,4 [10].

Il est utilisé comme matériau d'isolation électrique entre deux lignes de métaux dans les étapes de fabrication des connexions des différents composants actifs (transistors) des puces microélectroniques développées chez STMicroelectronics à Rousset.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, le FTEOS étudié a été déposé par **PE-CVD** (Plasma Enhanced CVD). La concentration atomique standard de Fluor est de 4,5 % atomique et son épaisseur est de 600 nm environ. La réaction chimique lors du dépôt fait intervenir le **TEOS** (TetraEthyl OrthoSilicate :  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) :



Le FTEOS est caractérisé par une faible présence de carbone et d'hydrogène, apportés lors de la réaction par le TEOS. Ces deux éléments ne sont présents que dans des faibles proportions (intensité relative du carbone par rapport au fluor de 0,2% et 0,6% pour l'hydrogène, d'après une analyse interne entreprise réalisée par ToF-SIMS).

En faisant varier la concentration de fluor incorporée dans la couche de FTEOS, les résultats d'analyse par spectroscopie Raman et FTIR ont montré que deux types de structure peuvent être obtenus [63] [64]. A faible concentration (<7,6 % atomique de F), la structure est plutôt de type  $\text{Si}(\text{O}^-)_3\text{F}$ . Le fluor va réagir avec la liaison Si-O-Si pour former une liaison Si-F (silicium mono fluoré). A partir de la concentration limite de fluor égale à 7,6 % atomique, la réaction entre la liaison Si-O-Si et le fluor devient complète : le silicium mono fluoré se transforme en silicium bi-fluoré et la structure de la couche devient  $\text{Si}(\text{O}^-)_2\text{F}_2$ . Le fluor ne forme que des liaisons avec le silicium et il n'y a donc plus de liaisons O-F.



Dans le cadre du chapitre III, nous avons souhaité étudier l'interaction de la sonde électronique de l'AES avec les matériaux FTEOS, en faisant varier les dimensions de l'aire d'analyse pour modifier la dose électronique. Pour cela, nous avons travaillé sur des plaques ne comportant aucun motif d'architecture de circuit intégré.

Les échantillons de FTEOS utilisés lors de notre étude sont décrits ci-dessous :

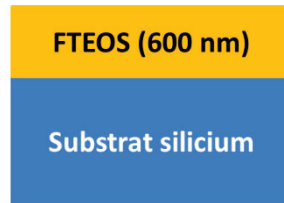


Figure II-1 : Echantillons FTEOS (600 nm).

#### *II.1.1.2 Dioxyde de silicium – SiO<sub>2</sub>*

Nous avons cherché à comparer les résultats obtenus sur le FTEOS avec un matériau de référence de SiO<sub>2</sub>, déposé par oxydation thermique sèche (ou dry oxidation, en anglais). Les échantillons utilisés sont décrits ci-dessous :

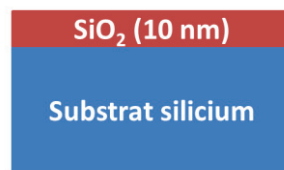


Figure II-2 : Echantillons SiO<sub>2</sub> (10 nm).

### **II.1.2 Etude des flancs de gravure**

#### *II.1.2.1 Echantillons*

Avant les étapes de photolithographie et de gravure plasma, les échantillons étaient composés par l'empilement de couches décrit ci-dessous :



Figure II-3 : Empilement des échantillons avant les étapes de photolithographie et de gravure.

« **AHM** » (pour Ashable Hard Mask) est un nom commercial déposé par la société NOVELLUS SYSTEMS [8]. C'est un matériau utilisé pour minimiser l'épaisseur de la photorésine déposée à sa surface avant l'étape de photolithographie par ultraviolet (longueur d'onde de 193 nm), de manière à permettre l'obtention de motifs de plus en plus petits. Il est généralement nommé « masque dur ». C'est une couche correspondant à une structure de carbone amorphe hydrogéné très dense, que l'on classe dans la famille des DLC (« Diamond Like Carbon ») [65] [66], et qui ont l'appellation générique **a-C:H** [67]. Leurs propriétés chimiques sont principalement dues à la proportion des éléments qui les composent (carbone, hydrogène) et à leur structure (carbone hybridés  $sp^2$  – type graphite – ou hybridés  $sp^3$  – type diamant). Selon Robertson, les carbones amorphes hydrogénés denses peuvent contenir jusqu'à 40 % d'hybridation  $sp^3$  et de 30 à 40 % at d'hydrogène [65]. Le matériau AHM est considéré comme un isolant électrique, ce qui peut amener l'apparition d'effet de charge localisé au cours d'analyse chimique.

Le matériau AHM utilisé par STMicroelectronics est principalement formé à base d'un polymère plasma obtenu par PE-CVD de l'acétylène, avec introduction de  $N_2$  significative à la fin du procédé de dépôt. Les analyses par XPS sur le masque AHM révèlent les hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$  du carbone et les analyses par ToF-SIMS ont permis de déterminer sa structure comme étant principalement hydrocarbonée  $C_xH_y$  insaturée (détaillé en Chapitre IV).

#### *II.1.2.1 Etapes de gravure plasma*

Deux étapes de gravure plasma par Reactive Ion Etching (RIE) (équipement LAM VERSYS 2300) sont réalisées afin d'arriver à la structure finale. Dans le chapitre 4, afin de caractériser la couche de passivation, les analyses XPS et ToF-SIMS seront réalisées après chacune des deux étapes de gravure.

##### *II.1.2.1.a Gravure « STI »*

Cette étape de gravure est basée sur une chimie principalement fluorocarbonée. Les composés chimiques introduits dans le plasma pour cette première étape de gravure sont :  $CF_4$ ,  $CH_2F_2$  et He. Les ions fluorés vont permettre une gravure rapide de la photorésine et du matériau AHM.

##### *II.1.2.1.b Gravure « TRENCH »*

Cette étape de gravure est basée sur une chimie bromée. Les composés chimiques introduits dans le plasma pour cette seconde étape sont : HBr et  $O_2$ . La gravure plasma bromée s'est accrue dans les dernières années pour la gravure des structures submicroniques de la microélectronique [68]. Les plasmas à base de bromure d'hydrogène (HBr) permettent d'avoir une très bonne sélectivité, anisotropie et une bonne vitesse de gravure à la fois pour le polysilicium et le silicium monocristallin. La sélectivité de gravure du silicium est dix fois supérieure à celle d'un dioxyde de silicium et plus de cent fois pour une photorésine utilisée en photolithographie [69]. Cette chimie permet donc de graver préférentiellement le silicium par rapport au matériau AHM.

### II.1.2.2 Masque photolithographique

Les dimensions des structures du produit développé par STMicroelectronics étant de  $40 \times 160 \mu\text{m}^2$ , celle-ci ne sont pas adaptées pour réaliser les caractérisations XPS et ToF-SIMS avec une forte sensibilité, afin de déterminer la composition chimique de la couche de passivation qui se forme sur les surfaces des motifs après différentes gravures plasma. Nous avons donc été amenés à travailler sur un wafer sur lequel des zones comportant des structures de différentes dimensions ont été définies par un masque lithographique spécialement conçu pour cette étude. Ce masque a été dessiné pour des études réalisées par STMicroelectronics sur le site de Crolles. Il s'agit d'un masque photolithographique traité pour une lithographie UV (Ultra-Violet) de longueur d'onde 193 nm. La Figure II-4 décrit ce masque, avec les principales zones utilisées pour les caractérisations XPS et ToF-SIMS.

Le réticule est composé de 47 zones d'environ  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  comportant des structures de dimensions différentes sur wafer de silicium et d'une zone d'observation SEM de  $3 \times 6 \text{ mm}^2$ . Le repérage des motifs lors des analyses XPS et ToF-SIMS se fera grâce aux numéros de zone présents sur le réticule. Un espace (silicium) d'environ  $200 \mu\text{m}$  de large sépare les différentes zones. Elles sont détaillées dans les sections suivantes. Les dimensions de chacune des zones étant de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ , les analyses XPS et ToF-SIMS peuvent donc être réalisées avec une taille de sonde maximale afin d'obtenir une excellente sensibilité de détection.

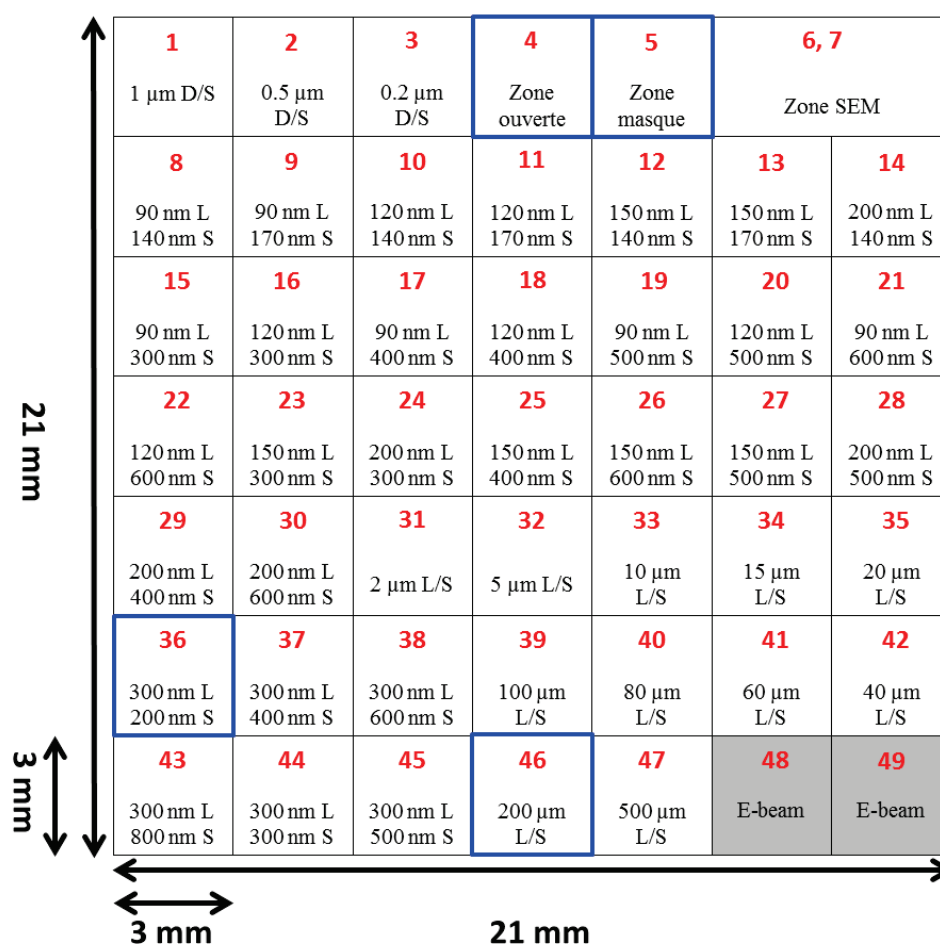


Figure II-4 : Réticule du masque pour une photolithographie UV 193 nm utilisé dans cette étude.

### II.1.2.3 Zones étudiées du masque lithographique

#### II.1.2.3.a Zone N°4

La zone N°4, nommée « zone ouverte », est une zone du masque non recouverte par du chrome. Au cours de l'étape d'irradiation de photolithographie, la résine est alors irradiée par les UV. Ainsi la résine présente sur le wafer de silicium subit une modification chimique. Après le développement de la résine, celle-ci est enlevée de cette zone. Après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », la zone N°4 est composée par du silicium, le AHM étant totalement consommé au cours de la gravure « STI ».

La zone N°4 sera utilisée comme référence, en effet elle permettra de caractériser par XPS et par ToF-SIMS la composition chimique de la surface du silicium ayant subi chacune des deux étapes de gravure. Cette composition chimique sera ensuite comparer aux compositions chimiques des fonds des tranchées (*a priori* silicium) des zones N°36 et N°46.

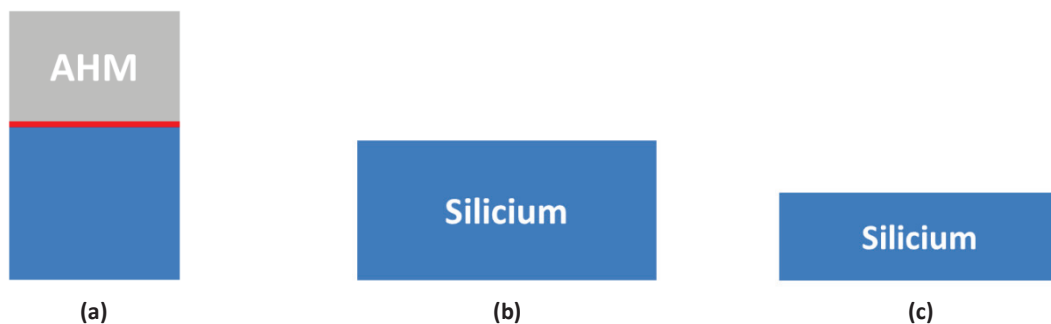


Figure II-5 : Structures de la zone N°4 (référence silicium) : (a) empilement initial ; (b) après la gravure « STI » ; (c) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

#### II.1.2.3.b Zone N°5

La zone N°5, nommée « zone masque », est quant à elle, une zone du masque entièrement recouverte par du chrome. Dans ce cas, la résine n'est pas irradiée par les UV, ce qui ne provoque pas de modification chimique de celle-ci. Lors du développement de la résine, elle reste donc sur l'empilement initial (voir Figure II-3). Au cours de l'étape de gravure « STI », la résine est entièrement gravée en premier, ce qui induit une légère gravure du matériau AHM à la fin de cette étape. Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », la zone N°5 sera également recouverte par du AHM, la gravure « TRENCH », ne consommant que très peu d'AHM.

Cette zone sera également utilisée comme référence et cette fois-ci sa composition chimique sera comparé aux compositions chimiques en surface des lignes (*a priori* AHM) des cellules N°36 et N°46 après les deux procédures de gravure.

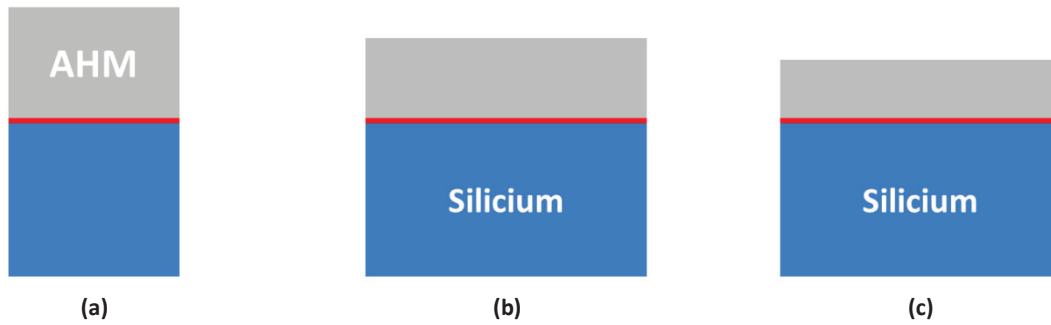


Figure II-6 : Structures de la zone N°5 (référence AHM) : (a) empilement initial ; (b) après la gravure « STI » ; (c) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

#### II.1.2.3.c Zone N°46

La zone N°46 est une zone du masque qui contient une alternance de lignes (L) et d'espaces (S) de grandes dimensions. Les espaces correspondent à des zones du masque non recouvertes par du chrome, ce qui induit une gravure plus importante que pour les lignes. Les largeurs des lignes et des espaces sont de 200  $\mu\text{m}$  respectivement. Sur cette zone, nous allons pouvoir réaliser des analyses XPS et ToF-SIMS directement sur le haut des lignes et sur le fond des tranchées afin de les comparer aux compositions chimiques en surface identifiées sur les zones de références N°4 et N°5.

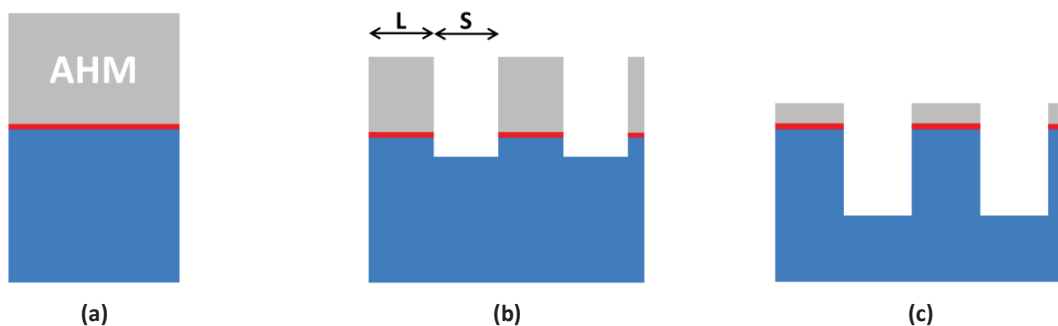


Figure II-7 : Structures de la zone N°46 avec  $L = S = 200 \mu\text{m}$  : (a) empilement initial ; (b) après la gravure « STI » ; (c) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

#### II.1.2.3.d Zone N°36

La zone N°36 contient également une alternance de lignes et d'espaces, mais de plus faibles dimensions que la zone N° 46. Les largeurs des lignes et des espaces de cette zone sont celles qui sont les plus proches des dimensions de la cellule finale du produit : largeur des lignes de 300 nm et celle des espaces de 200 nm. C'est sur cette zone que nous allons réaliser les analyses XPS permettant de caractériser la composition chimique de la couche de passivation formée sur les fonds et les flancs des tranchées créées au cours des deux procédures de gravure.

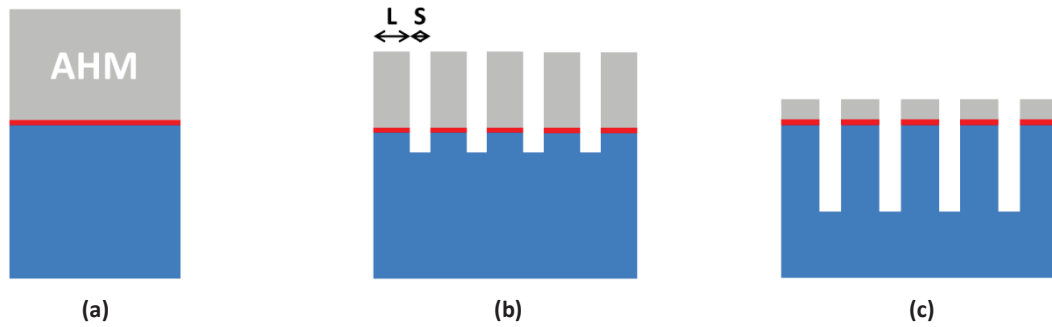


Figure II-8 : Structures de la zone N°36 avec  $L = 300$  nm et  $S = 200$  nm : (a) empilement initial ; (b) après la gravure « STI » ; (c) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

## II.2 Les techniques de caractérisation

Nous décrivons dans cette partie les techniques de caractérisation que nous avons utilisées au cours de ces travaux de thèse. Dans un premier temps, nous détaillons principalement les spectroscopies d'analyses de surface et dans un second temps, nous faisons une brève description des autres techniques de caractérisation utilisées.

### II.2.1 Spectroscopies d'analyse de surface

Au cours de cette thèse, différentes techniques de caractérisation chimique ont été utilisées :

- La spectroscopie des électrons Auger a été utilisée afin d'étudier la modification éventuelle des matériaux à faibles constantes diélectriques (FTEOS et  $\text{SiO}_2$ ) sous l'effet de la sonde électronique ;
  - La spectroscopie de photoélectrons X a été utilisée à la fois pour caractériser la modification éventuelle des matériaux à faibles constantes diélectriques (FTEOS et  $\text{SiO}_2$ ) sous l'effet de la sonde électronique mais également pour caractériser la couche de passivation formée sur les flancs de tranchées lors de l'étape de gravure ;
  - La spectrométrie de masse des ions secondaires détectés par temps de vol.
- Nous avons utilisé deux équipements pour caractériser les surfaces des lignes et des fonds de tranchées après les deux étapes de gravure plasma citées précédemment.

#### II.2.1.1 La spectroscopie des électrons Auger

Nous ferons dans un premier temps un bref rappel du principe théorique de la spectroscopie des électrons Auger, afin de présenter ses principales possibilités analytiques. Ensuite, nous décrirons l'appareillage mis à disposition. Certains composants de l'équipement seront décrits plus que d'autres car utiles à la compréhension des résultats présentés dans les chapitres III et IV.

#### II.2.1.1.a Principe théorique

Nous avons décrit dans le premier chapitre (I.2.2.1) les interactions entre un faisceau électronique et un matériau. Les électrons incidents induisent entre autres des ionisations des atomes du matériau. Les transitions énergétiques ainsi produites permettent l'émission des électrons Auger par les atomes. L'énergie des électrons Auger est caractéristique des atomes émetteurs (expression (I-4)), et permet de quantifier les espèces présentes en extrême surface de l'échantillon. L'étude de l'énergie cinétique des électrons Auger permet également de déterminer l'environnement chimique des atomes dans les matériaux. L'AES est une technique capable d'acquérir des images en deux dimensions de la composition atomique de la surface d'un échantillon. De plus, la possibilité d'utiliser un canon d'abrasion ionique, permet de réaliser des profils de composition atomique en fonction de la profondeur d'un matériau par alternance séquentielle abrasion / analyse.

#### II.2.1.1.b Appareillage

Cette partie présente l'instrumentation du PHI 700 Auger Nanoprobe dont dispose le service d'analyse chimique du RCCAL (Plateforme caractérisation CIMPACA).

Le PHI 700 Auger Nanoprobe a été développé par la filiale PHYSICAL ELECTRONICS de la société ULVAC-PHI, premier fournisseur mondial d'instruments d'analyse de surface en ultravide (**UHV** – Ultra High Vacuum). PHI est spécialiste de l'Auger, et également un fabricant d'autres instruments d'analyse de surface de haute performance comme les appareillages XPS, D-SIMS ou encore ToF-SIMS.

La technique AES est une technique qui nécessite l'emploi de l'ultravide ( $10^{-8}$  à  $10^{-10}$  Torr). En effet, il convient d'éviter aux électrons d'être diffusés par les molécules de l'atmosphère résiduelle au cours de leur trajet jusqu'au détecteur.

Les principaux éléments d'un appareillage AES sont décrits ci-dessous :

- Un système de pompage permettant d'atteindre l'ultravide (Ultra High Vacuum, UHV) de  $10^{-8}$  à  $10^{-10}$  Torr ;
- Une colonne électronique constituée par une source électronique, un système de focalisation et un système de balayage ;
- Un analyseur permettant de séparer les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique et un système de comptage (associé à une informatique d'acquisition) ;
- Un détecteur d'électrons secondaires pour l'imagerie SEM ;
- Un canon ionique Argon permettant de réaliser des cycles analyse/abrasion en profondeur ;
- Un porte-échantillons ;
- Un système d'exploitation des données : logiciel « Multipak » développé par PHI.

##### *II.2.1.1.b.i La colonne électronique*

La colonne électronique du PHI 700 est constituée d'une source et d'un canon à électrons, d'un système de lentilles électromagnétiques, d'un stigmatiseur et d'un système de balayage. Elle est montée coaxialement avec un analyseur d'électrons Auger. Le système de balayage de la colonne électronique est particulièrement décrit, car son fonctionnement permettra de comprendre son impact sur l'augmentation de la dose électronique.

Source et canon à électrons :

La source va permettre de générer des électrons. Elle est habituellement composée d'une cathode émissive, d'une électrode et d'une anode. La source d'électrons utilisée dans le PHI 700 est une source de type « Schottky Field Emitter » (**SFE**). C'est une source à « émission de champ », qui permet d'avoir une excellente brillance ( $>10^8 \text{ A.cm}^{-2}.\text{s.rad}^{-1}$ ).

Le système de balayage :

Un dispositif de déflexion du faisceau électronique est placé à la sortie de la colonne. Il est constitué par un double jeu de bobines électromagnétiques, disposés de manière à ce que le faisceau électronique soit défléchi dans les deux directions du plan afin de bombarder une plus grande surface de matériau. Les bobines sont alimentées par deux générateurs de courant en « dent de scie ». Cela permet, à un champ de vision (**FOV** – Field Of View) défini, de balayer une zone de l'échantillon ligne par ligne à une vitesse réglable défini par l'utilisateur.

La résolution des images SEM de l'AES PHI 700 est de 512x512 lignes, quel que soit le champ de vision définis par l'utilisateur (Figure II-9).

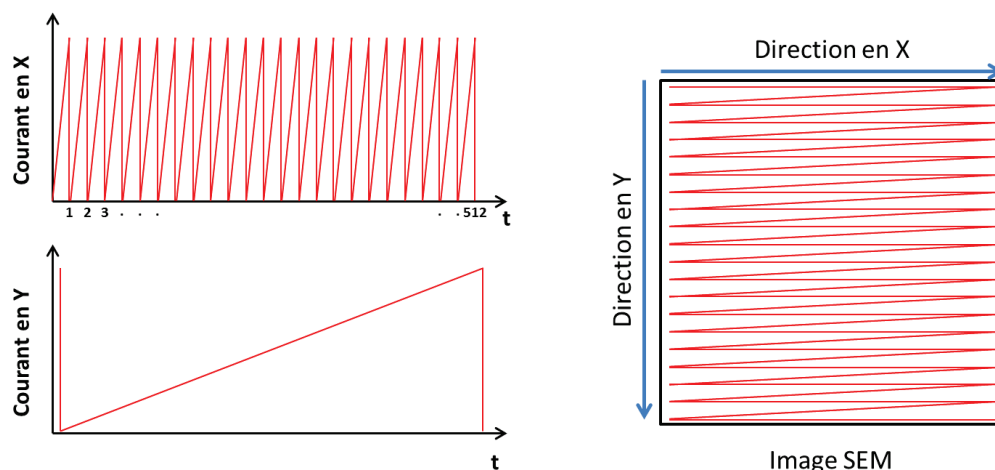


Figure II-9 : Principe de balayage de la sonde AES en X et Y sur la surface d'un matériau.

Le logiciel de contrôle de l'équipement permet de définir une aire d'analyse AES sur base de l'image des électrons secondaires générée en temps réel par le balayage de la sonde électronique sur la surface de l'échantillon. Ainsi pour définir une aire d'analyse basée sur cette image SEM, les coordonnées en pixels ont été choisies en correspondance à la taille souhaitée.

#### *II.2.1.1.b.ii Analyse et détection des électrons Auger*

L'analyseur en énergie des électrons Auger du PHI700 Auger Nanoprobe de la plateforme caractérisation CIMPACA, est un analyseur à miroir cylindrique (**CMA** –Cylindrical Mirror Analyser). Il est monté coaxialement avec le canon électronique. Les paramètres importants d'un analyseur en énergie des électrons, sont la résolution énergétique  $\Delta E/E$ , et la transmission T. Le CMA est particulièrement décrit car son réglage permet de définir le temps d'acquisition de l'analyse, paramètre qui a un impact important sur la dose électronique (I.2.2.1.a).



Le CMA est constitué de deux cylindres concentriques (Figure II-10), un cylindre intérieur connecté à la masse et un cylindre extérieur sur lequel une tension négative est appliquée. Une certaine proportion des électrons émis de la surface d'un échantillon arrivent dans l'analyseur par une fente d'entrée, avec un angle par rapport à l'axe optique qui est caractéristique de l'angle d'acceptation de l'analyseur (pour le CMA de PHI, l'angle est de  $42^\circ \pm 6^\circ$ ).

Les énergies des électrons sont scannées, en changeant la tension du cylindre extérieur. Les électrons vont ensuite ressortir par une seconde fente. Pour avoir un champ électrique uniforme dans l'analyseur, les deux ensembles de fentes du cylindre intérieur sont recouvertes d'un film transparent percé. De plus, les parois intérieures de l'analyseur sont recouvertes d'un ensemble d'anneaux de protection soumis à un potentiel approprié.

La taille de la fente de sortie est mécaniquement ajustable et elle est déterminée par un compromis entre une résolution énergétique adéquate et une sensibilité optimale. Les électrons transmis à travers la fente de sortie sont ensuite détectés par un « Channel Electron Multiplier ». La résolution énergétique du CMA ( $\Delta E/E$ ) est constante pour des dimensions géométriques données, et  $\Delta E$  est proportionnel à  $E$ . La transmission de l'analyseur est indépendante de l'énergie des électrons.

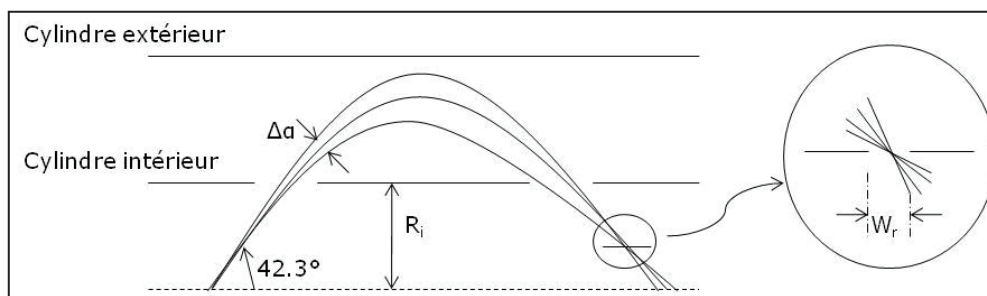


Figure II-10 : Schéma de fonctionnement de l'analyseur à miroir cylindrique (CMA).

Le temps d'acquisition d'une analyse Auger correspond au temps de collection des électrons par l'analyseur et est indépendant de la fréquence de balayage de la sonde sur la surface. Le CMA balaye toutes les énergies des électrons dans les limites énergétiques définies par l'utilisateur (de 30 à 1800 eV). Le temps de comptage est déterminé par le nombre de balayages (ou cycles) réalisés par l'analyseur et du temps de balayage pour chaque cycle. Le temps de balayage d'un cycle est déterminé par le temps de l'analyseur pour scanner une énergie définie. Ainsi, le temps de comptage défini par l'utilisateur peut se calculer de la manière suivante :

A=Temps par step de l'analyseur : 10 ms

B=Energie pour un step : 1 eV/step

C=Energies balayées par l'analyseur pour un cycle : 30 à 1800 = 1770 eV

D=Nombre de cycles : 50

Calcul du temps de comptage total de l'analyse :

$$A*B*C*D = (10 \text{ ms})*(1 \text{ eV/step})*(1770 \text{ eV/cycle})*(50 \text{ cycles}) = 885000 \text{ ms soit } \mathbf{14,75 \text{ minutes.}}$$

Le logiciel arrondit ce temps à 14,8 minutes. Par simplification, nous avons retenu dans nos calculs de dose électronique un temps de comptage de 15 minutes par analyse.

Dans l'étude des matériaux FTEOS en Auger, cinq analyses de 15 minutes sont réalisées sur l'ensemble des aires d'analyses choisies. Ainsi, un spectre Auger est acquis toutes les 15 minutes. Les temps d'analyse correspondants sont : 15, 30 (15\*2), 45 (15\*3), 60 (15\*4) et 75 (15\*5) minutes.

#### *II.2.1.1.b.iii Le canon ionique*

Le canon ionique installé sur le PHI 700 est un canon à ions Argon ( $\text{Ar}^+$ ) générés par impact électronique. Il est utilisé pour nettoyer la surface d'un échantillon en abrasant à faible énergie (500 eV) les premières couches atomiques le plus souvent contaminées mais aussi pour réaliser à plus forte énergie (2 keV) une abrasion de l'échantillon permet le suivi des éléments chimiques sur la profondeur. Pour la réalisation de profil, le canon ionique du PHI 700 permet d'avoir une surface d'impact sur l'échantillon qui peut varier de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  à  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ .

L'alternance abrasion/analyse, permet d'obtenir un profil des éléments présents dans la couche en fonction de la profondeur.

Enfin, il peut également être utilisé pour neutraliser électriquement la surface des échantillons qui subissent une accumulation de charges (électrons) trop importante (cas des isolants).

#### *II.2.1.1.b.iv Le système de manipulation des échantillons*

Le système de manipulation de l'échantillon comprend un système d'introduction dans la chambre d'analyse, un système de contrôle par le logiciel et une platine motorisée.

Le système d'introduction comprend un bras télescopique et un sas d'introduction. L'utilisateur insère le porte-échantillons et son support dans le sas.

L'échantillon est posé par le bras sur une platine entièrement motorisée dans la chambre d'analyse. Cette platine est contrôlée par un ensemble de moteur pas à pas. Chaque moteur est, quant à lui, piloté par le logiciel de l'instrument (SmartSoft). La platine a une capacité de mouvement dans toutes les directions de l'espace : x, y, z (hauteur) et elle peut subir une rotation dans le plan du support. L'ensemble (porte-échantillons, platine) peut à son tour subir une rotation selon un axe perpendiculaire à l'axe du faisceau électronique, appelé « tilt de la platine ».

#### *II.2.1.1.c Traitement des spectres*

Dans cette partie, nous décrivons les deux traitements numériques appliqués sur les spectres Auger directs, acquis lors de l'étude de la caractérisation des matériaux de FTEOS présentés dans le chapitre III.

Les électrons Auger émis par l'échantillon sont récupérés et comptés. L'analyseur permet de séparer les électrons en fonction de leur énergie cinétique. Le détecteur va quant à lui permettre le comptage des électrons. Le spectre Auger correspond donc au nombre d'électrons détectés en fonction de leur énergie cinétique. Les pics Auger du spectre de la Figure II-11, correspondent aux transitions Si-LMM, Si-KLL, O-KLL et F-KLL.

Le spectre en énergie obtenu lors d'une analyse est communément nommé **spectre direct**. Celui-ci représente le nombre d'électrons  $N(E)$  multiplié par l'énergie cinétique  $E_c$  en fonction de l'énergie cinétique  $E_c$ . Le spectre direct de la Figure II-11 a été acquis sur une couche de FTEOS.

Un spectre électronique est constitué par de nombreux électrons. De nombreux électrons sont détectés dans ce spectre direct. En plus des électrons Auger élastiques (pics principaux) et inélastiques, le spectre contient un bruit de fond (background) qui correspond aux électrons secondaires et aux électrons rétrodiffusés (élastiques et inélastiques) également détectés. Les pics Auger du spectre de la Figure II-11, correspondent aux transitions Si-LVV, Si-KLL, O-KLL et F-KLL.

Pour une identification plus précise des pics Auger, il est usuel de représenter la dérivée du spectre direct en fonction de l'énergie cinétique.

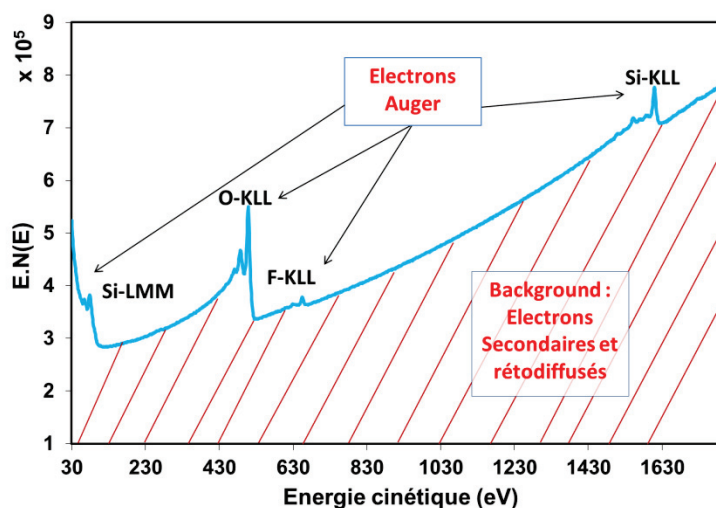


Figure II-11 : Spectre Auger direct acquis sur une couche de FTEOS.

#### II.2.1.1.c.i Traitement numérique des spectres directs

Pour l'étude des couches de SiO<sub>2</sub> et de FTEOS, nous avons appliqué deux traitements numériques sur les spectres directs mesurés.

Le premier consiste à lisser et à dériver le spectre direct, afin de supprimer une grande proportion du bruit. Les spectres dérivés seront utilisés afin de mesurer les intensités (en coups/s) des pics Auger ainsi détectés dans les échantillons étudiés. Ce traitement numérique est particulièrement utilisé par les spécialistes Auger, du fait de sa facilité pour identifier et quantifier les éléments chimiques dans un matériau.

Le second traitement n'est utilisé que très rarement par les analystes, car sa réalisation est beaucoup plus complexe que le traitement précédent. Son avantage réside dans le fait qu'aucun lissage numérique n'est appliqué sur le spectre direct, ce qui permet de garder l'ensemble des informations brutes.

Il consiste à soustraire, aux spectres directs, les contributions des électrons secondaires, primaires et Auger inélastiques. Les spectres ainsi obtenus, ne représentant que les électrons Auger élastiques, seront utilisés pour identifier des éventuels changements de composition chimique dans les échantillons lors de la variation des conditions expérimentales. Les atomes d'oxygène et de fluor dans le SiO<sub>2</sub> et le FTEOS n'étant liés qu'avec des atomes de silicium (discuté en II.1.1.1), nous allons particulièrement étudier la forme des pics Auger (appelé « lineshape ») du silicium : Si-LMM et Si-KLL.

Spectres lissés et dérivés :

Généralement, l'identification et la quantification des éléments chimiques d'un matériau sont réalisées en AES, à partir d'un spectre électronique que l'on appelle « spectre lissé et dérivé ». Il permet de supprimer une grande proportion de bruit mesuré, et d'identifier plus facilement les faibles pics Auger.

Le spectre dérivé (Figure II-12) s'obtient d'abord en lissant le signal pour y supprimer le bruit et en le différenciant (ou dérivant) afin de visualiser beaucoup plus facilement les pics Auger. Pour cela on utilise le **filtre de Savitzky et Golay**, très couramment utilisé en traitement du signal [70]. Le spectre dérivé d'un échantillon de FTEOS est représenté dans la Figure II-12. Les principaux pics (Si-LMM, O-KLL, F-KLL et Si-KLL) y sont également représentés.

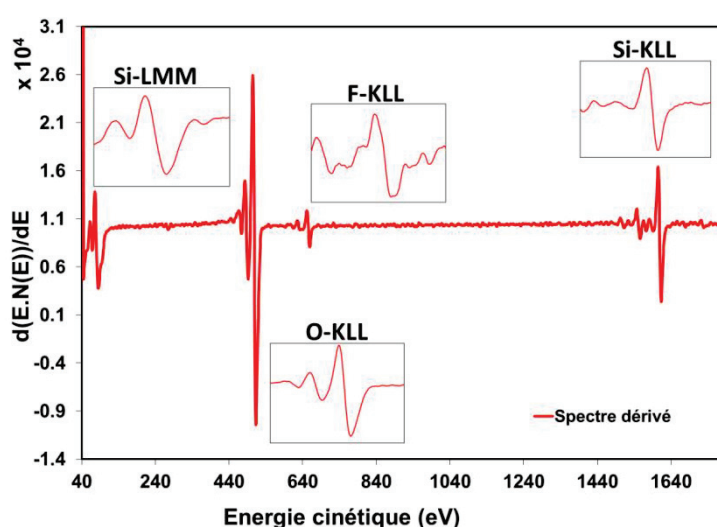


Figure II-12 : Spectre Auger dérivé du FTEOS – Zoom sur les pics Auger Si-LMM, O-KLL, F-KLL et Si-KLL.

Suppression des contributions inélastiques des spectres directs

Afin d'étudier les changements de forme des pics Auger mesurés lors de la variation des conditions expérimentales (dose électronique), nous avons également choisi d'étudier la variation des pics Auger élastiques des spectres directs. Pour cela, nous avons appliqué un traitement numérique permettant de supprimer le background des électrons secondaires et rétrodiffusés, ainsi que l'ensemble des contributions inélastiques des électrons Auger.

Le traitement numérique proposé est constitué de trois principales étapes qui permettent d'arriver aux pics des électrons Auger élastiques du silicium (Si-LMM et Si-KLL) et de l'oxygène (O-KLL) dans le cas des échantillons de  $\text{SiO}_2$  ; avec en plus celui du fluor (F-KLL) dans le cas des échantillons de FTEOS. Pour cela, nous avons utilisé les études de suppression du background développées par Kosiba *et al* [71] et Bauer [72].

La première étape consiste à obtenir le spectre électronique **réel**  $N(E)$  à partir du spectre observé  $E \cdot N(E)$ . En effet, d'après Schwidtal [73], pour un AES équipé d'un analyseur de type CMA, le signal observé  $S(E)$  est équivalent à :

$$S(E) \propto G(E) \cdot E \cdot N(E) \quad (\text{II-1})$$

Où  $G(E)$  est un facteur de gain du multiplicateur, utilisé comme première étape d'amplification du signal. Pour les domaines d'énergie considérés dans cette étude,  $G(E)$  est une fonction variable [30]. Par convention, le facteur de gain est omis de la notation des spectres en énergie.

Pour ne représenter que le spectre réel  $N(E)$ , il suffit donc de diviser le signal  $S(E)$  par l'énergie  $E$ . Le spectre Auger de la Figure II-11 correspond, avec l'application de ce traitement, au spectre de la Figure II-13 :

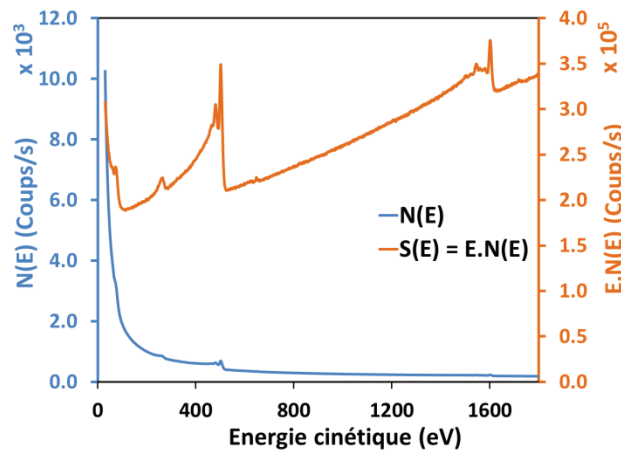


Figure II-13 : Représentation des spectres réels  $N(E)$  (en bleu) et directs  $S(E)$  (en orange).

Comme déjà indiqué, le fond continu du spectre est donc composé de trois contributions : les électrons secondaires, les électrons primaires inélastiques et les électrons Auger inélastiques. Les deux dernières étapes consistent donc à supprimer ces trois contributions.

1) La contribution des électrons primaires inélastiques peut être négligée pour le domaine énergétique étudié (30-1800 eV) [71].

2) La seconde étape de ce traitement numérique consiste donc à supprimer la contribution des électrons secondaires. Pour ce faire nous avons appliqué un modèle théorique développé par Sickafus [74] et par Greenwood *et al* [75] qui permet de modéliser la forme du fond continu liés aux électrons secondaires. En utilisant la description de Wolff [76] qui décrit le transport des électrons dans un solide, Sickafus a démontré que l'émission des électrons secondaires pouvait être décrite par l'équation :

$$B_1(E) = D \cdot E_0^n \cdot E^{-m} = A \cdot E^{-m} \quad (\text{II-2})$$

Avec :  $B_1(E)$  qui correspond à la distribution du nombre d'électrons secondaires émis d'un solide avec l'énergie cinétique  $E$ .  $D$  est une constante dépendant du nombre atomique  $Z$  et indépendante de l'énergie incidente  $E_0$ .  $A$  est exprimée en coups.nA<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> et  $m$  est une constante (comprise entre 0,53 et 1,15) [77]. Les valeurs de  $A$  et  $m$  dépendent des éléments chimiques et également de l'énergie considérée. L'équation (II-2) a été utilisée afin de supprimer les contributions liées aux électrons secondaires pour les pics Auger Si-LMM et Si-KLL du spectre réel, tracé dans un graphe logarithmique (Figure II-14.(a)).

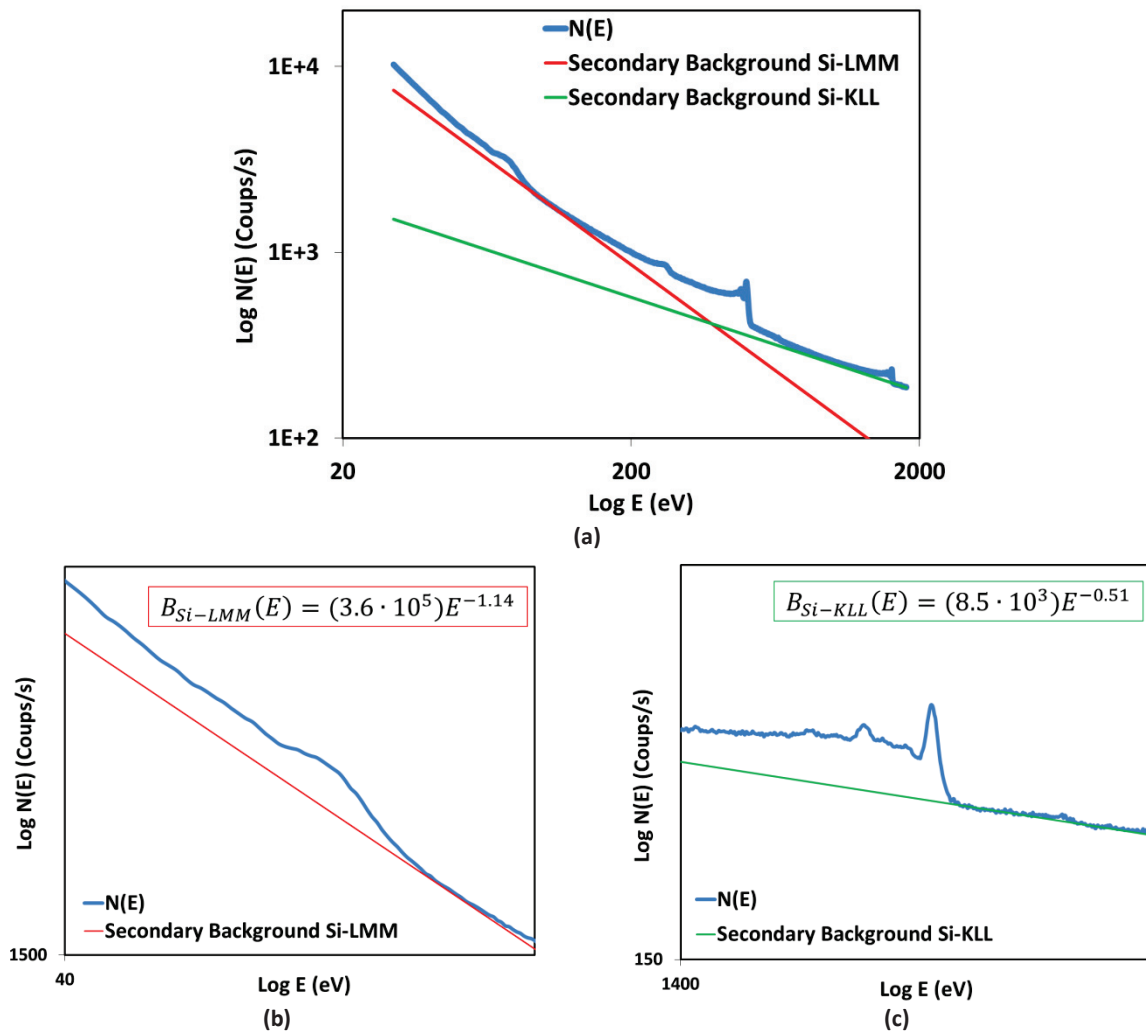


Figure II-14 : Représentation des backgrounds liés aux électrons secondaires par rapport au spectre direct : (a) Spectre Auger réel tracé en échelle logarithmique ; (b) Zoom énergétique sur le pic Si-LMM ; (c) Zoom énergétique sur le pic Si-KLL.

Les Figure II-14-(b) et Figure II-14-(c) indiquent que, pour un même élément chimique (en l'occurrence ici, le silicium), les contributions des électrons secondaires sont différentes selon le domaine énergétique considéré. Les spectres des pics Auger élastiques et inélastiques Si-LMM et Si-KLL, obtenus après soustraction du fond continu des électrons secondaires (notés  $B_1$ ) sont représentés en Figure II-15.

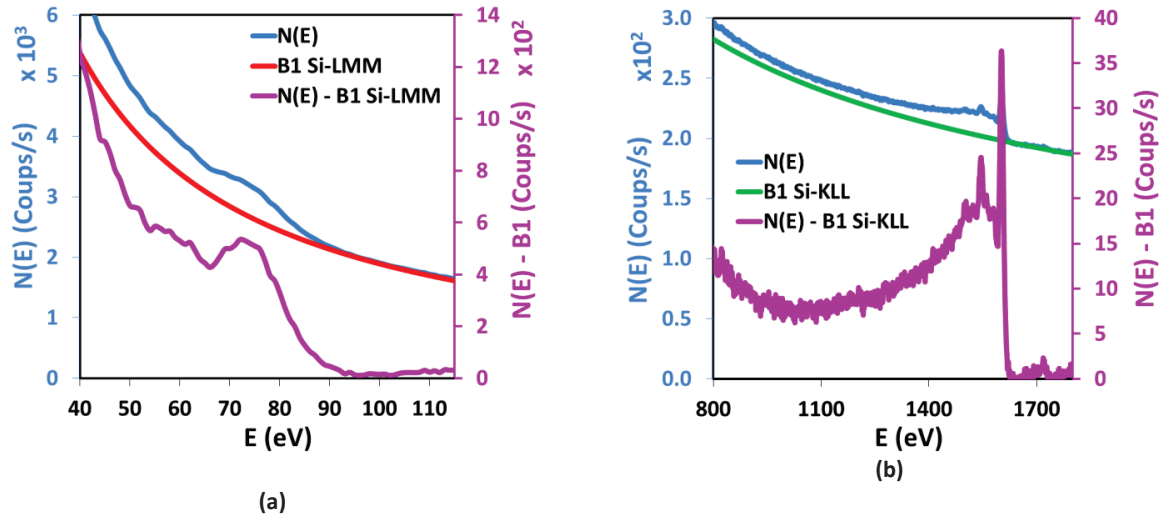


Figure II-15 : Le fond continu des électrons secondaires B<sub>1</sub> est soustrait des spectres réels AES dans les zones des pics Auger Si-LMM (a) et Si-KLL (b) (en bleu) pour obtenir les pics Auger élastiques et inélastiques (en rose).

3) La troisième et dernière étape du traitement numérique des spectres consiste à supprimer les contributions des électrons Auger inélastiques sur les spectres N(E)-B<sub>1</sub>. La forme du fond continu des électrons Auger inélastiques peut être modélisée de trois manières différentes : linéaire, Shirley [71] et Tougaard [72]. Pour notre étude, nous avons choisi d'appliquer le modèle de Shirley [78] car la forme du fond continu des électrons Auger inélastiques de nos spectres est la plus caractéristique de ce modèle. Ce modèle décrit la distribution des électrons ayant perdu de l'énergie lors de leur transport dans le solide et il est calculé à partir de la procédure itérative ci-dessous. B<sub>2</sub> représente le fond continu lors de l'itération n :

$$B_2^n(E) = (E_{min} - E_{max}) \left( \sum_E B_2^{n-1}(E) / \sum_{E_{min}}^{E_{max}} B_2^{n-1}(E) \right) + E_{max} \quad (II-3)$$

Où  $E_{min}$  et  $E_{max}$  sont les énergies cinétiques minimale et maximale du spectre {N(E)-B<sub>1</sub>} choisies pour appliquer la correction. En fonction du nombre d'itérations choisi, la forme du fond continu peut changer. En effet, comme représenté en Figure II-16, le fond continu calculé sur le pic Auger Si-LMM change sensiblement pour 1 ou 4 itérations.

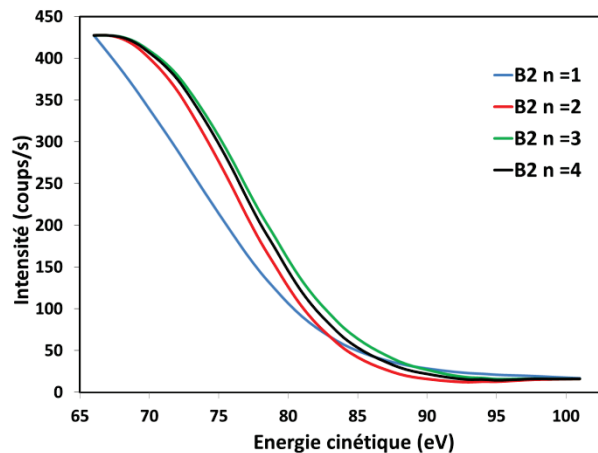


Figure II-16 : Correction Shirley appliquée au pic Auger Si-LMM pour différentes itérations.  $E_{min} = 67$  eV et  $E_{max} = 101$  eV.



Pour l'ensemble des spectres AES, nous avons choisi d'appliquer un modèle Shirley à 4 itérations car à des itérations supérieures, les backgrounds ne varient quasiment pas par rapport à quatre itérations. Les pics Auger élastiques Si-LMM et Si-KLL ainsi obtenus après soustraction de la correction B<sub>2</sub> sont représentés en Figure II-17.

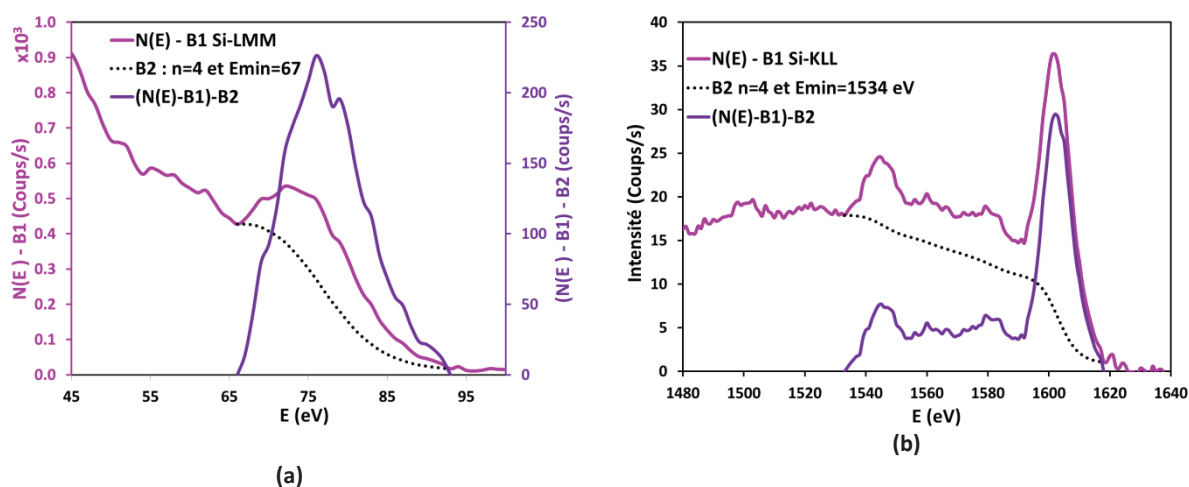


Figure II-17 : La soustraction de la correction B2 (en pointillé noir) à partir des spectres des pics Auger élastiques et inélastiques Si-LMM (a) et Si-KLL (b) (en rose) permet d'obtenir les spectres des pics Auger élastiques (en violet).

### II.2.1.2 La Spectroscopie de photoélectrons X

#### II.2.1.2.a Principe théorique

Nous avons introduit dans le premier chapitre (I.2.2.2.a) les interactions entre un faisceau de rayons X et un matériau. Les rayons X incidents induisent, entre autres, l'émission d'électrons par effet photoélectrique. Ces électrons sont nommés photoélectrons. Le spectre des énergies de liaison des électrons de cœur étant spécifique d'un atome, l'énergie de liaison qu'avait l'électron avant l'émission permet son identification. L'analyse est de plus semi-quantitative. Tous les atomes possédant des niveaux de cœur (sauf H et He) sont détectables. Le transfert des électrons dans la matière suit une loi d'absorption exponentielle et 95 % du signal provient d'une profondeur inférieure à  $3\lambda \sin\theta$  ( $\lambda$  étant le libre parcours moyen inélastique et  $\theta$  l'angle entre l'analyseur et la normale à l'échantillon). Compte tenu des faibles doses utilisées pour les photons incidents, les dégradations induites en surface des échantillons sont *a priori* limitées : la technique XPS est donc non ou très faiblement destructive. C'est notamment le cas du Kratos Axis Nova de la plateforme Caractérisation CIMPACA utilisé pour notre étude.

Les possibilités de certains équipements permettent de réaliser des cartographies chimiques sur la surface des échantillons. De plus, avec le couplage d'un canon d'abrasion ionique, des profils de concentration atomique peuvent être réalisés en fonction de la profondeur dans un matériau.

#### II.2.1.2.b Appareillage

La technique XPS est une technique qui nécessite l'emploi de l'ultravide ( $10^{-8}$  -  $10^{-10}$  Torr). En effet, il convient d'éviter aux électrons d'être diffusés par les molécules de l'atmosphère résiduelle au cours de leur trajet jusqu'au détecteur.



Les principaux éléments d'un appareillage XPS sont :

- un système de pompage permettant d'atteindre l'ultravide (Ultra High Vacuum, UHV) de  $10^{-8}$  à  $10^{-10}$  Torr ;
- une source de rayons X ;
- un analyseur permettant de séparer les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique et un système de comptage (associé à une informatique d'acquisition) ;
- Un canon ionique permettant de réaliser des cycles analyse/abrasion en profondeur ;
- Un canon à électrons pour l'analyse des échantillons isolants électriques ;
- Différents porte-échantillons : support plan, support « tilté » (pour les analyses en angles de type ARXPS) ;
- Un système d'exploitation des données : « CasaXPS ».

La **source de rayons X** est constituée d'une anode (ou anticathode) en Cuivre dont la surface est recouverte de l'élément à partir duquel la radiation X est obtenue : dans le cas de l'Axis Nova, il s'agit de la raie  $K\alpha$  de l'Aluminium (énergie de la raie  $K\alpha = 1486.6$  eV). L'émission X est alors obtenue par irradiation de l'anode (ou anticathode) à l'aide d'un faisceau d'électrons d'énergie supérieure au niveau K de l'Aluminium. Cette émission est constituée d'une raie principale accompagnée de raies satellites et d'un fond continu (Bremsstrahlung) : l'utilisation d'un monochromateur permet de ne sélectionner que la raie  $X K\alpha_1$  et ainsi d'améliorer les performances spectrales du spectromètre.

L'**analyseur** le plus répandu sur les spectromètres XPS est l'analyseur hémisphérique à énergie d'analyse constante (**HSA** – Hemispherical Sector Analyser). L'analyseur joue le rôle de filtre d'énergie et l'application d'un potentiel retard à l'entrée de l'analyseur jusqu'à l'énergie d'analyse (dénommée aussi énergie de passage) permet de balayer l'ensemble du spectre des électrons émis avec une résolution constante. Ce type d'analyseur, outre sa haute résolution en énergie, permet de conserver une transmission élevée. Le principe du HSA est décrit dans la Figure II-18. Il y est observé que l'Axis Nova est également doté d'un analyseur à miroir sphérique (**SMA** – Spherical Mirror Analyser) adapté pour la réalisation d'image chimique. Le HSA et le SMA sont alors combinés afin de permettre la réalisation d'images à très haute sensibilité avec une résolution latérale ultime de  $2\ \mu\text{m}$  sur les éléments majoritaires.

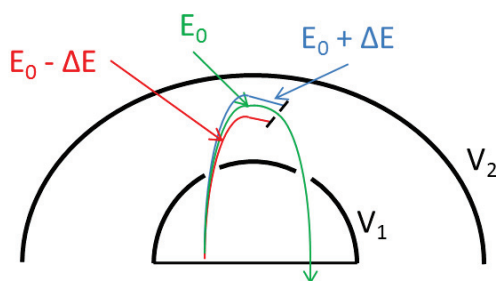


Figure II-18 : Principe de la combinaison du HSA et du SMA pour le Kratos Axis Nova.  $E_0$  correspond à l'énergie de passage,  $\Delta E$  la résolution énergétique.

La taille de sonde des rayons X en XPS reste toujours constante, de l'ordre de 1 mm<sup>2</sup>. Pour désigner l'aire analysée sur l'échantillon, on parle généralement de sonde virtuelle. En effet, les dimensions de la sonde virtuelle correspondent à l'aire projetée par une fente sur la surface du matériau, qui est placée à l'entrée de l'analyseur. L'utilisateur choisit la taille de la fente pour changer les dimensions de l'aire d'analyse, dans laquelle les photoélectrons vont être collectés par l'analyseur. Les photoélectrons ne venant pas de cette aire d'analyse ne seront pas détectés. Le Kratos Axis Nova permet d'avoir des aires d'analyses de différentes tailles en ajustant la fente la plus adaptée à l'entrée de l'analyseur.

Les tailles des sondes virtuelles permises par l'équipement sont :

- 300x700 µm<sup>2</sup>,
- Ø 55 µm,
- Ø 27 µm,
- Ø 15 µm.

La **détection** des électrons séparés par l'analyseur est assurée par un multiplicateur d'électrons (de type Channeltron ou galette de micro-canaux appelée aussi ChannelPlate) placé après la fente de sortie de l'analyseur.

Le Kratos Axis Nova est également équipé d'un canon à électrons (appelé aussi Flood Gun) dans le but d'analyser les surfaces des échantillons isolants électriques : les charges positives créées par la photoémission sont compensées au cours de l'analyse par le flux d'électrons de faible énergie du canon.

Deux types de **portes-échantillons** ont été utilisés dans le cadre de la thèse. Pour ce qui concerne le support plan, les échantillons sont positionnés à plat (analyse classique) alors que pour le support « tilté », les échantillons peuvent effectuer une rotation, ce qui permet de réaliser des analyses en ARXPS à différents angles (en général de 0° à 85° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon).

#### II.2.1.2.c Traitement des données

##### *II.2.1.2.c.i Analyse élémentaire*

Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de liaison et l'identification des éléments présents en surface du matériau est effectuée à partir des pics photoélectriques qui apparaissent sur le spectre de survol (grande fenêtre en énergie).

La Figure II-19 correspond au spectre XPS de survol d'un échantillon FTEOS (oxyde de silicium dopé au fluor) et illustre le type de spectres obtenus : une série de pics apparaît et ceux-ci peuvent être directement interprétés selon la structure électronique des atomes. Les pics sont indexés de la même façon que les couches électroniques d'où sont issus les photoélectrons. Ils sont repérés par les nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $j$ . Les niveaux  $p$ ,  $d$ ,  $f$  sont dédoublés par l'interaction spin-orbite et les rapports d'intensité des doublets  $p$  ( $1/2$ ,  $3/2$ ),  $d$  ( $3/2$ ,  $5/2$ ) et  $f$  ( $5/2$ ,  $7/2$ ) sont respectivement  $1/2$ ,  $2/3$  et  $3/4$ . L'écart entre les raies d'un doublet varie de quelques eV à quelques dizaines d'eV (cas du silicium pour les pics Si2p<sub>3/2</sub> et Si2p<sub>1/2</sub> sur la Figure II-20).

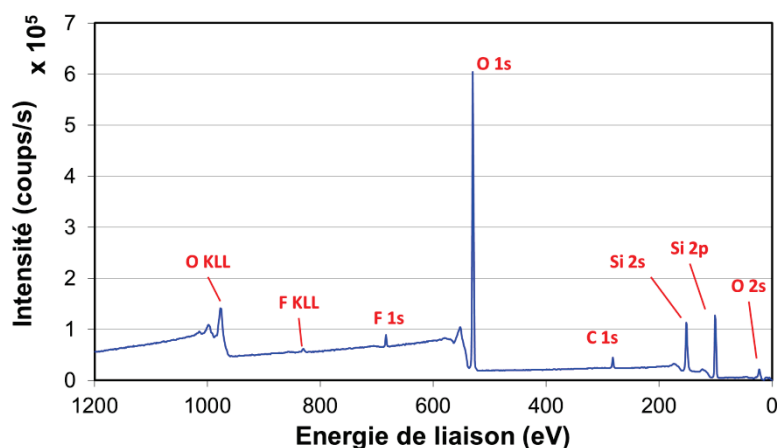


Figure II-19 : Spectre XPS de survol d'une couche de FTEOS

### II.2.1.2.c.ii Analyse de l'environnement chimique

Le déplacement chimique des niveaux énergétiques d'un atome en fonction de son environnement a été expliqué précédemment (I.2.2.2.b). La détermination des formes chimiques est obtenue à partir d'une étape de traitement numérique des spectres appelée **décomposition** : l'opérateur définit le nombre de composantes chimiques, leur forme et les énergies de liaison.

Chaque composante est caractérisée par plusieurs paramètres :

- L'énergie de liaison
- L'intensité
- Le couplage spin-orbite (pour les niveaux autre que s)
- L'occupation de chacun des sous-niveaux.

Dans le cas d'un semi-conducteur, chaque composante est modélisée par une fonction de Voigt, c'est-à-dire la convolution d'une fonction de Gauss et d'une Lorentzienne. La largeur de la Lorentzienne est inversement proportionnelle à la durée de vie de l'état excité et est caractéristique de l'atome considéré. La largeur de la gaussienne rend compte de la résolution expérimentale, de l'inhomogénéité de la surface qui donne des énergies de liaison un peu différentes et de toutes les autres contributions telles que les phonons. L'effet des phonons peut être réduit en refroidissant l'échantillon. Si l'échantillon est métallique, le photoélectron peut exciter des électrons de valence juste au-dessus du niveau de Fermi et perdre un peu de son énergie. Ce mécanisme de perte d'énergie donne un profil asymétrique vis-à-vis de la fonction de Voigt décrite ci-dessus.

La décomposition de pics de photoémission nécessite la soustraction du fond continu lié aux électrons secondaires pouvant être soit un polynôme, soit un fond linéaire, soit un fond de type Shirley, ou Tougaard.

La Figure II-20 représente la décomposition numérique du pic du silicium Si 2p acquis sur une surface de silicium oxydé. À partir de cette décomposition, nous pouvons calculer les concentrations de chacune des composantes afin de déterminer la proportion de silicium oxydé par rapport au silicium métallique.

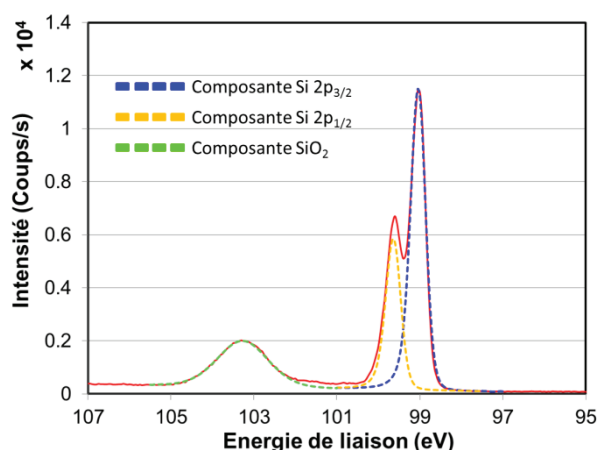


Figure II-20 : Pic XPS Si 2p détecté (en rouge) et sa décomposition en trois composantes

**Les concentrations atomiques** présentées dans l'ensemble des résultats XPS de ces travaux de thèse sont calculées à l'aide des facteurs de Scofield (ou facteur de sensibilité) qui dépendent à la fois de l'équipement utilisé et des éléments chimiques.

Pour le KRATOS Axis Nova utilisé, les valeurs des facteurs de Scofield des éléments chimiques rencontrés lors des deux études sont données dans le Tableau II-1.

C 1s	O 1s	F 1s	Si 2p	Pt 4f	Br 3d
0,278	0,78	1	0,328	5,575	1,055

Tableau II-1 : Facteurs de Scofield des éléments chimiques étudiés dans cette thèse pour l'équipement KRATOS Axis Nova.

### II.2.1.3 La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) :

#### II.2.1.3.a Principe

Nous avons introduit dans le premier chapitre (I.2.2.3) les interactions entre un faisceau d'ions et un matériau. La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface. Elle est basée sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents avec une énergie généralement comprise entre 0,1 keV et 50 keV.

L'impact d'un ion ou d'un agrégat d'ions possédant une énergie de quelques keV produit l'émission de différents rayonnement et particules caractéristiques de l'échantillon. En SIMS, ce sont les ions secondaires qui sont extraits et analysés. Ils ne représentent qu'une fraction des particules émises.

Les ions primaires incidents provoquent des cascades de collisions sur une profondeur de plusieurs dizaines d'angström (40 Å à plus de 150 Å selon la nature du substrat et des ions primaires). Ce phénomène très rapide ( $10^{-11}$  à  $10^{-12}$  s) permet la désorption des particules secondaires se trouvant dans la/les première(s) couche(s) atomique(s) ou moléculaire(s) de la surface. Ceci fait du ToF-SIMS une des techniques les plus sensibles à l'extrême surface.

Comme nous l'avons discuté en I.2.2.3.f, l'intensité (ou dose) du faisceau d'ions primaires permet de définir les conditions statiques ou dynamiques de l'analyse SIMS. Pour être dans le cas des conditions statiques (nécessaires pour limiter la désorption aux premières couches atomiques), la dose ionique primaire doit être inférieure à  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> [50]. Dans ces conditions, l'énergie transmise à la surface est à ce point faible qu'il est possible d'observer la désorption de molécules intactes ou faiblement fragmentées. Il est ainsi possible d'obtenir une information moléculaire.

#### II.2.1.3.b Appareillage

Le mode « statique » impose un instrument permettant de réaliser une analyse avec très peu d'ions secondaires. Il faut donc une transmission élevée et un système de détection sensible.

Généralement, les dispositifs sont constitués de plusieurs parties :

- **Un système de pompage** permettant d'atteindre l'Ultra Vide (Ultra High Vacuum, UHV) de  $10^{-8}$  à  $10^{-10}$  Torr ;
- **Une source** d'ions primaires ;
- **Un canon à électrons** de faible énergie pour obtenir la compensation de charge dans le cas d'échantillons peu ou pas conducteurs ;
- **Un analyseur** en masse à temps de vol et un système de comptage (associé à une informatique d'acquisition) ;
- **Un détecteur**
- **Un système d'exploitation** des données (varie selon l'équipement).

**La source d'ions primaires**, pour les deux équipements utilisés, est une source d'ions dite de métal liquide (**LMIS** – Liquid Metal Ion Source). Une source LMIS permet d'avoir une très forte brillance (généralement de l'ordre de  $10^7$  A.sr<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>), et de pouvoir générer des ions mono et polyatomiques, mono ou multichargés, notamment dans le cas de l'or et du bismuth. Le « buncher » de la colonne ionique permet de générer des « paquets » d'ions primaires et ceci permet de créer des pulses de très faible largeur temporelle.

Il existe différents **analyseurs en masse à temps de vol** : l'analyseur linéaire (non développé ici), l'analyseur réflectron et l'analyseur à secteurs électrostatiques. D'un point de vue théorique, l'analyse par temps de vol ne pose pas de limite à la masse des ions détectables. N'étant pas basé sur un balayage en masse (détection séquentielle), elle permet la détection de tous les ions produits et de ce fait, donne une grande sensibilité.

Les analyseurs réflectron et à secteurs électrostatiques sont des analyseurs en masse à temps de vol qui compensent la dispersion d'énergie cinétique initiale. Ils permettent de faire varier le parcours de vol des ions de même rapport masse/charge et d'énergie cinétique légèrement différente. Ceci permet d'aboutir à une haute résolution en masse.

La conversion, du temps de vol  $t$ , en rapport masse sur charge ( $\frac{m}{z}$ ) des ions secondaires dans le tube de vol, se fait par la relation suivante :

$$t = L \left( \frac{1}{2V} \cdot \frac{m}{z} \right)^{1/2} \quad \text{(II-4)}$$

Avec :  $V$ , la tension d'accélération ;  
 $L$ , la distance de vol.

L'analyseur **réflectron** (Figure II-21.a) consiste en la combinaison de deux régions dites de dérive constituant le tube de vol et d'un ou plusieurs miroirs ioniques. Par l'utilisation d'un champ électrique, le miroir ionique réfléchit les ions secondaires de sorte à accroître le parcours de vol des ions d'énergies cinétiques supérieures par rapport aux ions d'énergies cinétiques plus faibles afin de compenser la différence d'énergie pour des ions de même rapport masse sur charge ( $m/z$ ) et ainsi leur permettre d'atteindre le détecteur après un temps de vol identique. Le miroir ionique agit comme un focaliseur d'énergie et le spectromètre est conçu de sorte à ce que ce point de focalisation soit sur le détecteur.

L'analyseur à **secteurs électrostatiques** (Figure II-21.b) est composé de plusieurs secteurs électrostatiques successifs (trois dans le cas du PHI Trift III). Le secteur électrostatique est constitué de deux électrodes concentriques distantes de  $d$  entre lesquelles une tension  $V$  est appliquée. Ce dispositif permet également de réduire la dispersion en énergie cinétique des ions et de les focaliser. Pour compenser l'absence de miroirs ionique (cas du réflectron), et afin d'avoir une distance de vol raisonnable, les analyseurs sont équipés de plusieurs secteurs électrostatiques.

*Image non affichée par manque d'autorisation de diffusion*

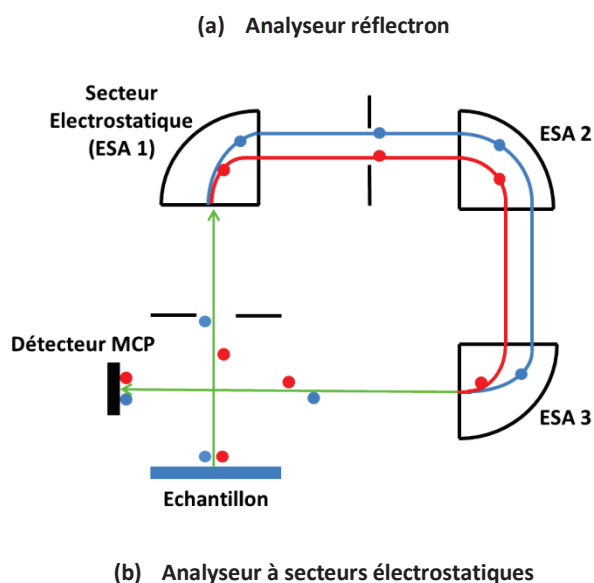


Figure II-21 : Deux types d'analyseurs à temps de vol : réflectron et à secteurs électrostatiques.

Le **détecteur** est généralement composé d'une galette de microcanaux (**MCP** – Micro Channel Plate) suivi d'un scintillateur. Le détecteur MCP est un ensemble de multiplicateurs d'électrons ou dynodes parallèles les uns aux autres. L'intensité du signal mesuré est directement liée à la transmission du spectromètre, à l'efficacité du détecteur et à la fonction de transfert de l'électronique du système de comptage.

### II.2.1.3.c Les spectres ToF-SIMS

Les spectres ToF-SIMS en polarité positive et négative des acquisitions réalisées pour l'étude des flancs de gravure (Chapitre IV), ont été calibrés sur des pics hydrocarbonés  $C_xH_y^{+/-}$  à faible et haut rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Seuls les spectres de masse sont présentés pour les analyses en surface du masque AHM avant gravure (IV.1.1.2.a). Pour les caractérisations réalisées sur le masque AHM de la zone N°5 (IV.1.1.2.b), sur le silicium de la zone N°4 (IV.1.2.2), sur la ligne (IV.2.2.1) et le fond (IV.2.2.2) de tranchée de la zone N°46, les spectres ToF-SIMS ne représentent que les principaux ions détectés (intensité mesurée supérieure à 200 coups par secondes) sur les surfaces après chacune des gravures plasma. Les analyses et le pré-traitement des données ont été réalisés par Laurent Dupuy (Biophy Research), partenaire de la plateforme CIMPACA. Nous présenterons donc ces résultats pré-traités tels que nous les avons obtenus.

## II.2.2 Autres techniques de caractérisation

Au cours de cette thèse, en plus des spectroscopies d'analyses de surface, deux autres techniques de caractérisation ont été utilisées :

- Le microscope électronique à balayage. Il a été utilisé afin de réaliser des images en électrons secondaires soit de la surface des échantillons dans l'étude des couches de FTEOS soit des images de coupes transversales pour l'étude des flancs de gravure.
- Le profilomètre optique 3D sans contact a été utilisé afin de réaliser des images topographiques de la surface des échantillons de l'étude des couches de FTEOS.

### II.2.2.1 Microscope électronique à balayage – SEM

Le microscope électronique à balayage ou Scanning Electron Microscopy [79] –SEM– en anglais, utilisé dans notre étude est un S-4700 FE-SEM de la marque HITACHI.

Son principe de fonctionnement est basé sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons incident. Des interactions élastiques et inélastiques entre les électrons incidents et les atomes de la surface se produisent. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. Chaque point ( $x, y$ ) de la surface balayée par un SEM donne un niveau de gris (pixellisation) qui correspond aux nombres d'électrons secondaires détectés. Le point sera noir, si peu d'électrons sont recueillis et blanc, si un nombre important d'électrons est recueilli. Le nombre d'électrons détectés dépend de :

- changement de topologie (effet d'angle ou de marche qui permet d'avoir plus ou moins de surface couverte par le faisceau)
- type de matériau (isolant, conducteur, semi-conducteur qui permet d'avoir plus ou moins d'arrangement électronique)

De nombreux porte-échantillons peuvent être utilisées en fonction de ce que l'on souhaite caractériser. Des supports plans sont généralement utilisés pour obtenir des images en électrons secondaires de la surface d'un échantillon. D'autres supports permettent de positionner l'échantillon de manière à réaliser des images de la tranche de l'échantillon. Ces supports sont particulièrement utilisés lorsque l'on souhaite obtenir des images de coupes transversales, de puces microélectroniques notamment. C'est essentiellement dans ce mode d'acquisition, que les images SEM présentées dans la partie II.3.2.1 pour l'étude des flancs de gravure ont été réalisées.

### *II.2.2.2 Profilomètre optique 3D sans contact*

Le profilomètre optique 3D sans contact utilisé au cours de ces travaux est un profilomètre optique Plu NEOX de la société Sensofar [80], disponible sur la plateforme de caractérisation CIMPACA. Il permet la mesure topographique sans contact de la surface d'un échantillon. Pour cela, cet équipement combine plusieurs objectifs basés sur les techniques de microscopie confocale [81] [82] et de microscopie interférométrique [81] [83] [84].

Le principe de la microscopie confocale consiste à focaliser, par l'intermédiaire d'un objectif, un faisceau lumineux qui va éclairer un point de l'échantillon, puis à récupérer, sur un photomultiplicateur, le signal lumineux émis en ce point. Un diaphragme placé devant le photomultiplicateur arrête tout signal ne provenant pas du plan focal. Le signal reçu est amplifié dans le photomultiplicateur, traité afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, puis numérisé. L'image est construite point par point grâce à un balayage en (x,y) du champ analysé, à l'aide de miroirs de déflexion de la source lumineuse. Une platine motorisée déplace l'échantillon suivant l'axe Z, ce qui permet la saisie des différents plans optiques dans l'épaisseur de l'objet. La microscopie confocale est une technique optique non destructive permettant d'obtenir des coupes optiques dans les plans (x,y) et (x,z) parallèle à l'axe optique qui peuvent faire l'objet de reconstructions tridimensionnelles.

La microscopie interférométrique est basée sur le principe de l'interféromètre de Michelson. On distingue deux familles de techniques : la microscopie à saut de phase (PSM pour Phase Stepping Microscopy) et la microscopie à sonde de faible cohérence (CPM pour Coherence Probe Microscopy). La technique CPM peut également être connue sous le nom d'interférométrie à balayage vertical (VSI ou Vertical Scanning Interferometry).

La PSM est une méthode mathématique d'interpolation de franges fondée sur l'introduction de décalages de phase connues entre les deux bras de l'interféromètre. Elle est bien adaptée pour l'analyse de défauts peu profonds ( $< 2 \mu\text{m}$ ) et pour caractériser la rugosité d'une surface.

La CPM (ou VSI) exploite les franges d'interférence en lumière blanche d'une manière simple. Au lieu de calculer la phase à partir d'un traitement d'images, elle utilise l'enveloppe de franges comme plan sonde virtuel. En déplaçant l'échantillon verticalement à travers cette fange, il est possible de reconstituer la topographie du relief. Elle est bien adaptée à la mesure tridimensionnelle des structures d'une profondeur que quelques microns, voire des dizaines de microns de hauteur.

## **II.3 Expérimentations**

Dans cette partie, nous décrivons l'ensemble des expérimentations réalisées pour les deux études de la thèse développées dans ce manuscrit. Pour commencer, nous détaillerons les conditions expérimentales de la caractérisation des matériaux de FTEOS. Ensuite dans la partie suivante, les protocoles expérimentaux, pour étudier la composition chimique de la couche de passivation formée après gravure plasma, seront détaillés.

### **II.3.1 Caractérisations des matériaux FTEOS**

#### *II.3.1.1 Impact de la dose électronique en AES*

Nous décrivons ci-dessous les paramètres expérimentaux de l'étude de l'impact de la variation de la dose électronique de la sonde analytique en AES sur les matériaux FTEOS et sur le matériau de référence  $\text{SiO}_2$ .



Au cours d'une étude réalisée préalablement aux travaux de cette thèse [85], un plan d'expérience a été réalisé afin de déterminer les paramètres d'acquisitions les plus influant sur la modification de la surface d'une couche de FTEOS au cours d'une analyse Auger. Les paramètres choisis pour cette étude étaient : l'énergie du faisceau électronique, l'intensité de courant de la sonde, la taille de l'analyse, le temps d'acquisition et l'angle d'analyse. Nous avons fait varier ces facteurs sur deux niveaux. Après l'analyse de ce plan d'expérience, il en est ressorti que les paramètres les plus influant sur la modification chimique de surface étaient la taille ainsi que le temps d'analyse, et que les paramètres les moins influant étaient l'énergie, l'intensité de la sonde électronique et l'angle d'analyse.

C'est pourquoi dans la suite, nous avons choisi de fixer les trois paramètres les moins influant, et d'étudier l'impact de la variation des dimensions et du temps d'analyse sur la modification de la surface des matériaux de FTEOS et de SiO<sub>2</sub>.

#### Paramètres invariants

Ainsi, l'énergie et l'intensité de la sonde électronique sont fixées pour chacun des matériaux. Afin d'avoir des conditions analytiques plus douces sur l'échantillon de FTEOS par rapport au SiO<sub>2</sub>, nous avons réduit l'intensité de la sonde électronique. En effet, d'après la relation (I-2), la réduction de l'intensité entraîne une diminution de la dose électronique pour un temps de comptage et une aire d'analyse fixes.

L'angle d'analyse (angle entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe du faisceau électronique) est fixé à 30°. A cet angle de collection, les électrons émis du matériau proviennent d'une profondeur plus faible, ce qui permet de caractériser l'extrême surface des échantillons.

Les paramètres expérimentaux sont décrits dans le tableau ci-dessous :

	SiO <sub>2</sub>	FTEOS
<b>Energie sonde</b>	10 keV	10 keV
<b>Intensité sonde</b>	10 nA	5 nA
<b>Angle d'analyse</b>	30°	30°

Tableau II-2 : Paramètres analytiques constants pour un même matériau.

#### Variation des dimensions et du temps d'analyse

Les dimensions de l'aire d'analyse sont des paramètres prépondérants dans le calcul de la dose électronique. Pour nos expériences, la taille des analyses varie de manière à ce que la dose électronique augmente progressivement. Les champs de vision (FOV) des images SEM sont adaptés pour chacune des tailles des aires d'analyses.

L'angle entre la normale à la surface des échantillons et l'axe de collection des électrons étant de 30°, les aires d'analyses définies dans le logiciel sont réellement projetées sur l'échantillon avec des dimensions plus grandes selon l'axe Y  $\{Y / \cos(\frac{30\pi}{180})\}$ .

Les tailles des analyses définies pour cette étude vont varier de 200x231 µm<sup>2</sup> à une FOV de 500 µm, jusqu'à 0,25x0,29 µm<sup>2</sup> à un FOV de 1 µm.

Le temps de comptage par analyse est de 15 minutes, et de 75 minutes au total par aire d'analyse, avec acquisition d'un spectre Auger toutes les 15 minutes.

### Expériences réalisées

Les paramètres d'acquisitions détaillés des cinquante expérimentations réalisées pour étudier l'influence de la dose électronique sur les matériaux SiO<sub>2</sub> et FTEOS sont référencés en Annexe 3.

#### *II.3.1.2 Complémentarité AES et XPS*

Les techniques AES et XPS sont complémentaires, car elles permettent d'obtenir des informations chimiques différentes – information élémentaire en AES et information sur l'état chimique en XPS – sur des profondeurs analysées dans le matériau différentes – limitée à l'extrême surface en AES et jusqu'à une dizaine de nanomètres en XPS.

Nous détaillons dans cette partie les conditions expérimentales AES choisies pour provoquer suffisamment de changement chimique sur les pics Auger du silicium dans le FTEOS et afin de le caractériser par la technique XPS. Pour cela, il est nécessaire de se placer dans des conditions expérimentales induisant un changement chimique de la surface par le faisceau électronique en AES. Or, la taille des aires d'analyses AES induisant un changement chimique significatif sur la surface des matériaux ne sont pas adaptées à celles en XPS.

##### II.3.1.2.a Conditions expérimentales en AES

Les conditions expérimentales choisies dans ce cas sont plus agressives que dans la partie précédente, et cela afin d'induire un plus fort changement chimique en surface du matériau. L'aire des analyses a été calculée afin de superposer plus facilement les analyses AES et XPS.

Contrairement aux expérimentations précédentes, l'intensité de la sonde électronique a été augmenté à 20 nA, ceci afin d'augmenter significativement la dose électronique de l'expérience et de réduire le temps de comptage pour une taille d'analyse fixée. Le FOV choisi pour la définition des aires d'analyses est de 5 µm.

Pour que les analyses Auger induisent suffisamment de changement chimique en surface, l'aire des acquisitions AES est à minimiser. Les conditions expérimentales des acquisitions réalisées par AES sont détaillées dans le Tableau II-3 :

Energie (keV)	Intensité (nA)	Angle (°)	Taille analyse (µm <sup>2</sup> )	Temps de comptage (minutes)	Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	Dose électronique (mC/cm <sup>2</sup> )
10	20	0	2x2	30	500	9.10 <sup>5</sup>

**Tableau II-3 : Conditions expérimentales AES choisies pour caractériser le changement chimique en XPS.**

Les analyses AES sont fixées à une dimension de 2x2 µm<sup>2</sup>, ceci afin d'induire suffisamment de changements chimiques en surface des matériaux FTEOS. Cependant, la taille de sonde minimale possible par XPS est de 15 µm de diamètre. Ainsi, pour pouvoir caractériser par XPS les changements chimiques induits par AES, il faut soit augmenter les tailles d'analyses en AES – ce qui ne permet plus d'induire un changement chimique suffisant – soit juxtaposer plusieurs analyses de 2x2 µm<sup>2</sup>, ceci afin de couvrir entièrement la taille de sonde en XPS. Ainsi, le choix du nombre d'analyses de 2x2 µm<sup>2</sup> à réaliser dépendra de la taille de sonde choisie en XPS.

## II.3.1.2.b Conditions expérimentales en XPS

Afin de caractériser par XPS, le changement chimique induit par la technique AES, il est nécessaire de se placer dans des conditions expérimentales permettant un changement chimique. Or, comme nous venons de le décrire, la taille des aires d'analyses induisant un changement chimique significatif en AES ne sont pas adaptées à celles de l'XPS.

En effet, l'équipement XPS dont nous disposons permet d'atteindre une sonde de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre minimum et avec une très faible sensibilité, ce qui ne correspond clairement pas à la taille choisie en AES. Il faut tout d'abord trouver un bon compromis entre les deux techniques afin de diminuer la taille d'analyse en XPS, tout en augmentant la sensibilité des pics de photoélectrons par la réduction du bruit de fond.

Impact des conditions expérimentales sur la sensibilité de détection

Des mesures XPS ont été réalisées sur la couche de FTEOS avec différentes tailles d'analyses et temps d'analyses, ceci afin de déterminer la taille de sonde et la sensibilité de détection la plus adaptée.

L'énergie de passage sélectionnée pour l'ensemble des acquisitions des spectres à haute résolution énergétique est de :  $E_p = 20 \text{ eV}$ . Le temps appelé « Dwell time », ainsi que le nombre de cycles de scan de l'analyseur déterminent la durée de l'acquisition pour chacun des pics. Le « Dwell time » correspond au temps passé par l'analyseur sur chaque pas énergétique. La description des expérimentations est donnée dans le Tableau II-4 :

Nom de l'expérience	Taille de sonde ( $\mu\text{m}$ )	Dwell time (ms)				Nombre de cycles			
		F 1s	C 1s	O 1s	Si 2p	F 1s	C 1s	O 1s	Si 2p
300x700 $\mu\text{m}$	300x700	297	331	260	397	4	2	3	2
$\varnothing 55\mu\text{m}$	55								
$\varnothing 27\mu\text{m}_1$	27								
$\varnothing 27\mu\text{m}_2$	27	1188	1319	1039	1589	8	6	8	8

Tableau II-4 : Descriptif des expérimentations sur la sensibilité de détection des pics de photoélectrons.

La diminution de la taille de la sonde analytique entraîne une baisse de la sensibilité de détection, car une quantité plus faible de photoélectrons est collectée. Afin d'obtenir une meilleure sensibilité pour une faible taille de sonde, nous avons augmenté les temps de balayage (Dwell time) de l'analyseur pour chaque pas énergétique (100 meV), ce qui permet de comptabiliser un plus grand nombre de photoélectrons. L'augmentation du nombre de cycle, permet d'augmenter le nombre de balayage de l'analyseur sur la plage énergétique sélectionnée par élément chimique.

Caractérisation XPS du changement de composition chimique induit par AES

Une fois les conditions expérimentales identifiées pour diminuer la taille de sonde XPS et augmenter la sensibilité de détection, les conditions expérimentales des analyses XPS réalisées sur la zone d'intérêt, soumise au bombardement électronique de la sonde en AES sont décrites dans la suite.

Des spectres de survols ainsi que des acquisitions en haute résolution énergétique sur chacun des éléments chimiques détectés ont été acquis sur la zone d'intérêt, avant et après l'exposition électronique. Les spectres avant et après exposition électronique vont être comparés, ceci afin de déterminer plus facilement les changements de composition chimique induits par la sonde électronique. Ils permettent d'identifier les principaux éléments détectés sur la surface sur une grande plage énergétique (énergie de liaison de -5 à 1200 eV). Le temps d'acquisition de ces spectres est assez court (240 secondes) et la résolution énergétique choisie est faible (énergie de passage à 160 eV). Les conditions expérimentales des spectres de survols sont détaillées dans le Tableau II-5.

Source X		Taille de sonde ( $\mu\text{m}$ )	Energie de passage (eV)	Angle de collection ( $^\circ$ )	Nombre de cycles	Dwell Time (ms)	Flood gun
Tension (kV)	Courant (mA)						
15	15	$\varnothing$ 27	160	0	2	250	Oui

Tableau II-5 : Conditions expérimentales des spectres de survols en XPS.

Les spectres en haute résolution énergétique sont acquis sur une plage d'énergie adaptée pour l'ensemble des éléments chimiques identifiés sur les spectres de survols. Les réglages de la source de rayon X sont identiques à ceux des spectres de survols. Afin d'augmenter la résolution énergétique, l'énergie de passage de l'analyseur est fixé à 40 eV. Le nombre de cycles ainsi que le « Dwell time » sont fixées, en fonction des éléments chimiques, par les expérimentations expliquées précédemment et qui permettent d'obtenir une excellente sensibilité de détection. La taille de sonde retenue pour analyser la zone d'intérêt est identique à celle choisie pour les spectres de survols (sonde de diamètre 27  $\mu\text{m}$ ). Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Tableau II-6.

Taille de sonde ( $\mu\text{m}$ )	Energie de passage (eV)	Dwell time (ms)				Nombre de cycles				Flood gun
		F 1s	C 1s	O 1s	Si 2p	F 1s	C 1s	O 1s	Si 2p	
$\varnothing$ 27	40	1188	1319	1039	1589	8	6	8	8	Oui

Tableau II-6 : Conditions expérimentales des spectres en haute résolution énergétique en XPS.

### II.3.2 Caractérisations des flancs de gravure

Nous présentons dans cette partie, l'ensemble des expérimentations réalisées en XPS et en ToF-SIMS sur le masque dur d'AHM avant gravure plasma ainsi que sur les quatre zones du masque photolithographique détaillées dans la partie II.1.2.3.

#### II.3.2.1 Caractérisation XPS conventionnelle

Les analyses XPS standards sont réalisées à un angle de collection des photoélectrons de  $0^\circ$  (qui correspond à l'angle formé entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de l'analyseur). Le masque AHM étant considéré comme un isolant électrique, un effet de charge à la surface des matériaux peut donc apparaître au cours de l'analyse. Pour l'ensemble des zones analysées, deux cas d'analyses ont été réalisées : avec (mode « ON ») et sans (mode « OFF ») l'utilisation du canon d'électrons à faible énergie (« flood gun »), afin de neutraliser l'effet de charge en surface.

Ces analyses ont été réalisées sur les cellules N°4, N°5, N°46 et N°36 du masque photolithographique. Cependant, en ce qui concerne l'analyse XPS sur le masque dur d'AHM avant gravure plasma, une seule analyse a été réalisée, en considérant que l'analyse n'a impacté aucun effet de charge en surface.

### II.3.2.1.a Conditions expérimentales

#### II.3.2.1.a.i Masque AHM avant gravure

L'analyse XPS sur le masque AHM de la zone N°5 avant les étapes de photolithographie et avant gravure est réalisée afin de déterminer la composition chimique de surface avant toutes modifications apportées par les chimies de gravure plasma précédemment présentées. Les conditions expérimentales de cette analyse sont détaillées dans le Tableau II-7.

Zone	Nom de l'expérience	Source X		Taille de sonde ( $\mu\text{m}^2$ )	Angle de collection (°)
		Tension (kV)	Courant (mA)		
AHM	AHM avant gravure	15	15	300x700	0

Tableau II-7 : Conditions expérimentales de l'analyse XPS sur le masque dur d'AHM avant gravure plasma.

#### II.3.2.1.a.ii Zones N°4 et N°5

Pour les zones N°4 et N°5, n'étant pas limité par la taille de la zone ( $3 \times 3 \text{ mm}^2$ ), après chaque étape de gravure, une analyse XPS avec une taille de sonde de  $300 \times 700 \mu\text{m}^2$  est réalisée au centre de chaque zone (Figure II-22).

La tension et le courant de la source sont fixés respectivement à 15 kV et 15 mA. Les énergies de passage des spectres de survols et des spectres en haute résolution des pics de photoélectrons sont fixées à 160 eV et 40 eV respectivement. L'angle de collection des photoélectrons est également fixé à 0°. Pour chacune de ces zones, les acquisitions XPS ont été réalisées avec et sans l'utilisation du flood gun pour neutraliser les charges de surface.

Dans un premier temps, nous ferons la décomposition chimique des pics de photoélectrons des zones N°4 et N°5 après les deux étapes de gravure afin de déterminer la composition chimique de chacune des surfaces. Les spectres acquis avec la neutralisation de l'effet de charge en surface seront préférentiellement traités.

Comme précisé précédemment (II.1.2.3.a et II.1.2.3.b), les zones N°4 et N°5 sont utilisées comme références pour simuler la composition chimique du fond de la tranchée et du dessus de la ligne respectivement, des zones N°36 et N°46.

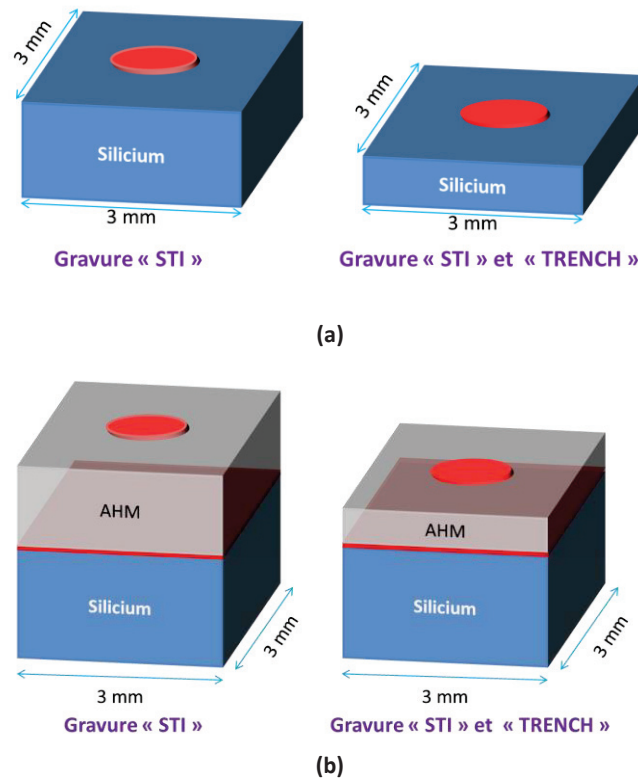


Figure II-22 : Représentation en vue 3D des positions des analyses XPS après les deux étapes de gravure sur (a) la zone N°4 et (b) la zone N°5.

### II.3.2.1.a.iii Zone N°46

La zone N°46 (décrite en II.1.2.3.c) contient une alternance de ligne et de tranchées de dimensions très larges ( $L=S=200\ \mu\text{m}$ ). Cette zone a été choisie, afin de pouvoir analyser par XPS (et par ToF-SIMS), la composition chimique en surface de la ligne et du fond de la tranchée avec une taille de sonde adaptée (Figure II-23). Afin d'analyser séparément le haut de la ligne et le fond de la tranchée, les tailles d'analyses ont à un diamètre de  $110\ \mu\text{m}$  et sont positionnées à partir de cartographies chimiques XPS au centre de la ligne et au centre du fond de tranchée.

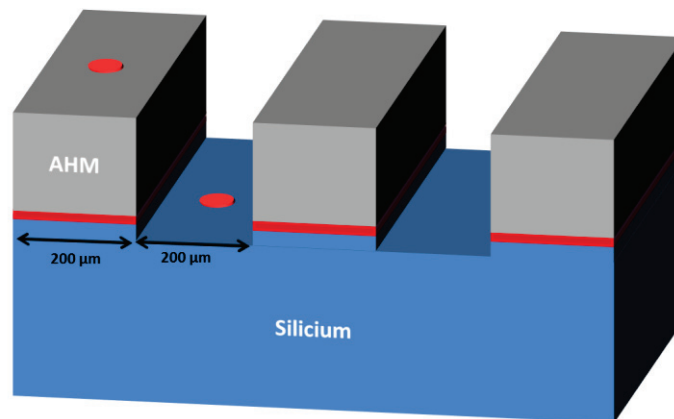


Figure II-23 : Représentation schématique en vue 3D des analyses XPS sur la zone N°46.



Deux cartographies chimiques hautes résolutions (taille de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ ) ont été réalisées par échantillon. Pour ces cartographies, nous avons choisi de scanner le pic Si 2p à 99.7 eV et un second pic à 90 eV qui correspond au fond continu du pic Si 2p. Pour augmenter le contraste des images obtenues du silicium, la soustraction des intensités des deux mesures est réalisée. La Figure II-24 représente les deux cartographies chimiques ainsi que le positionnement des analyses XPS ( $\varnothing 110 \mu\text{m}$  – cercle vert) réalisées sur la zone N°46, centrée sur le haut de la ligne (a) et centrée sur le fond de la tranchée (b).

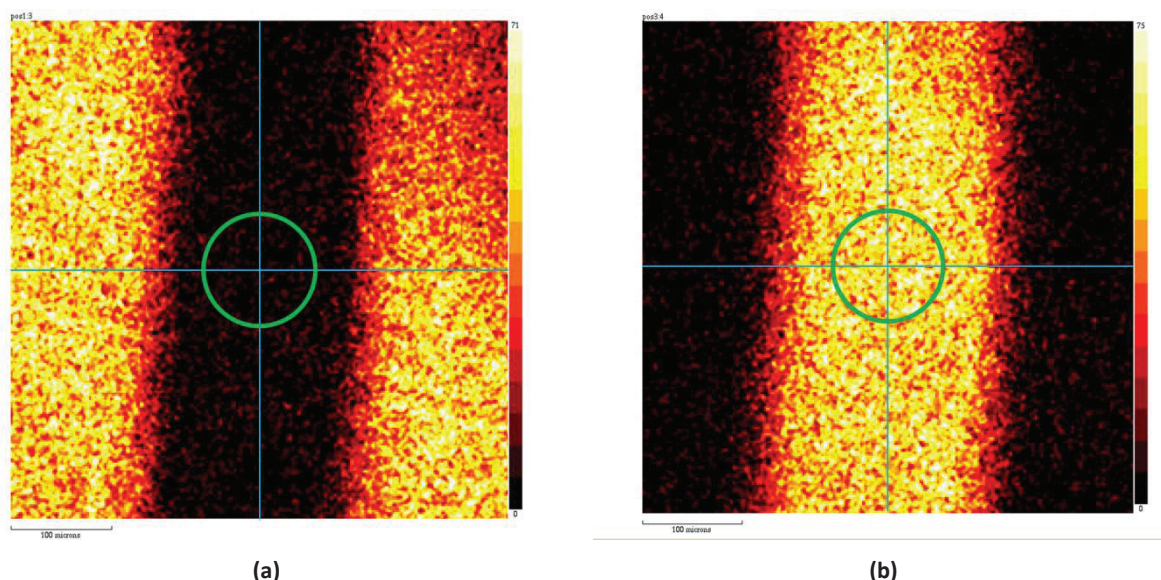


Figure II-24 : Cartographies chimiques XPS du silicium Si 2p de la zone N°46 et analyses XPS réalisées (cercles vert) sur le haut de la ligne (a) et sur le fond de la tranchée (b).

Les conditions expérimentales des analyses XPS dans la zone N°46, de la source (tension et courant), de l'angle de collection et de l'énergie de passage sélectionnée pour l'acquisition des spectres sont identiques aux zones N°4 et N°5. Les analyses sur la ligne et sur la tranchée ont été réalisées avec et sans l'utilisation du flood gun.

#### II.3.2.1.a.iv Zone N°36

La zone N°36 (décrit en II.1.2.3.d) contient une alternance de lignes et de tranchées (de dimensions  $L=300 \text{ nm}$  et  $S=200 \text{ nm}$ ). La technique XPS ne permet pas d'utiliser une taille de sonde de l'ordre de grandeur d'une alternance ligne/tranchée. Nous avons donc choisi d'utiliser une taille de sonde maximale ( $300 \times 700 \mu\text{m}^2$ ) afin de pouvoir analyser un ensemble d'approximativement 600 alternances de ligne/tranchée (Figure II-25). Le signal obtenu par XPS sera la somme des signaux émis par l'ensemble des surfaces des lignes et des tranchées.

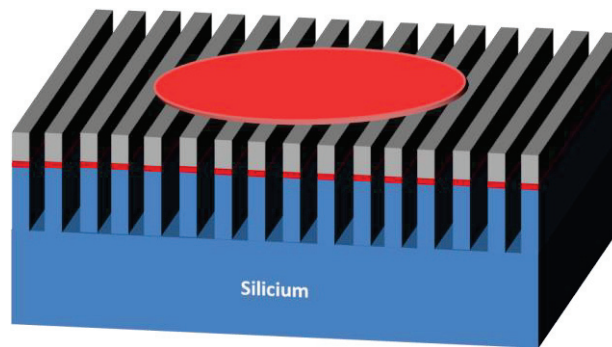


Figure II-25 : Représentation schématisée en vue 3D de l'analyse XPS sur la zone N°36.

Au cours de l'analyse XPS standard sur cette zone (angle d'analyse de  $0^\circ$ ), les photoélectrons détectés par l'analyseur proviendront de la surface des lignes (*a priori* AHM) et des fonds des tranchées (*a priori* silicium) comme affichés dans la Figure II-26. Il ne sera alors pas possible dans ce cas d'analyse de pouvoir collecter les photoélectrons provenant des flancs de tranchées.

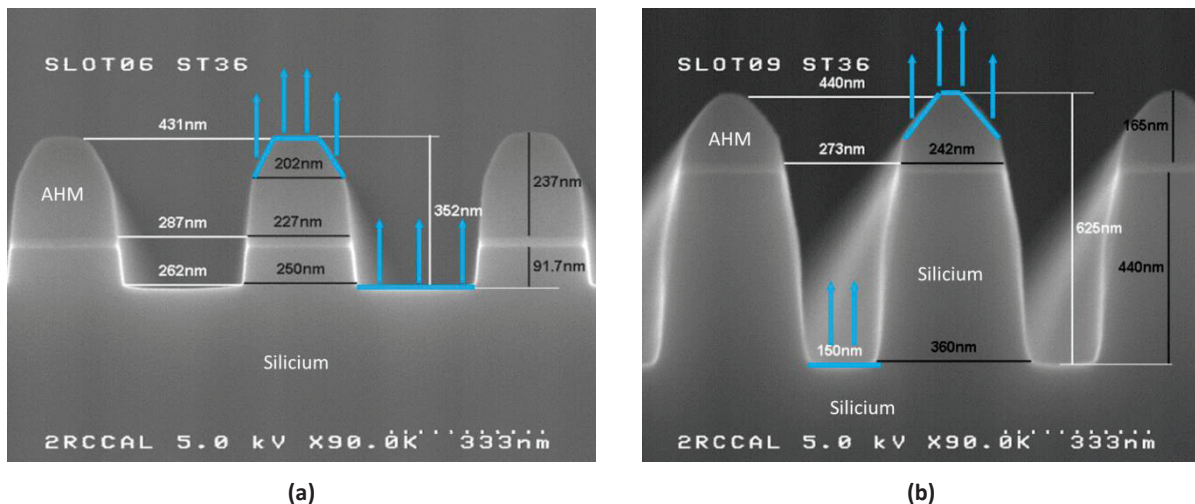


Figure II-26 : Images SEM en coupe de la zone N°36 : (a) après l'étape de gravure « STI » ; (b) après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH ». A l'angle de collection de  $0^\circ$ , seules les surfaces du haut de ligne et du fond de tranchée (en bleu sur la figure) sont analysées.

Contrairement aux zones N°4 et N°5, les photoélectrons proviennent de deux surfaces de matériaux de nature électrique différents (matériau AHM considéré comme isolant et silicium comme conducteur). Ainsi, afin de pouvoir identifier la composition chimique de chacune des surfaces, il est nécessaire de travailler avec et sans l'utilisation du flood gun. En effet, l'effet de charge est donc caractéristique de la surface du matériau AHM. L'application de la neutralisation de charge va donc créer un décalage en énergie de liaison des photoélectrons provenant de la surface du masque AHM. Afin de déterminer la composition chimique des surfaces, les positions des pics de photoélectrons détectés de la zone N°36 dans les deux cas d'analyses, seront comparés aux positions des pics identifiés sur les zones N°4 et N°5 lors de l'application ou non de la neutralisation de charge.



### II.3.2.2 Caractérisation AR-XPS

La technique XPS standard nous permet d'analyser la composition chimique de surfaces planes et uniformes. Cependant, afin de caractériser la composition chimique de la couche de passivation présente sur les flancs de tranchées gravées de la zone N°36, nous utiliserons la méthode de la résolution angulaire (**ARXPS** – Angular Resolved XPS) qui consiste à réaliser les analyses XPS à différents angles de collection, ceci afin de collecter les photoélectrons provenant de la surface des flancs de gravure de la structure étudiée (figure). Dans la configuration de l'équipement Kratos Axis Nova, l'analyseur étant fixé, ce sont les échantillons ainsi que le support qui effectue la rotation selon l'angle choisit.

La Figure II-27 représente les images SEM en coupe de la zone N°36 après les deux étapes de gravure. Après chaque étape de gravure, les angles de collection sont choisis de manière à ne pas collecter les photoélectrons émis du fond de la tranchée. Après l'étape « STI », l'angle de collection utilisé est de 45°. Après les deux étapes « STI » et « TRENCH », la gravure étant plus profonde, l'angle utilisé est de 30°. Les zones analysées après chacune des étapes sont représentés en bleu sur les images SEM de la Figure II-27.

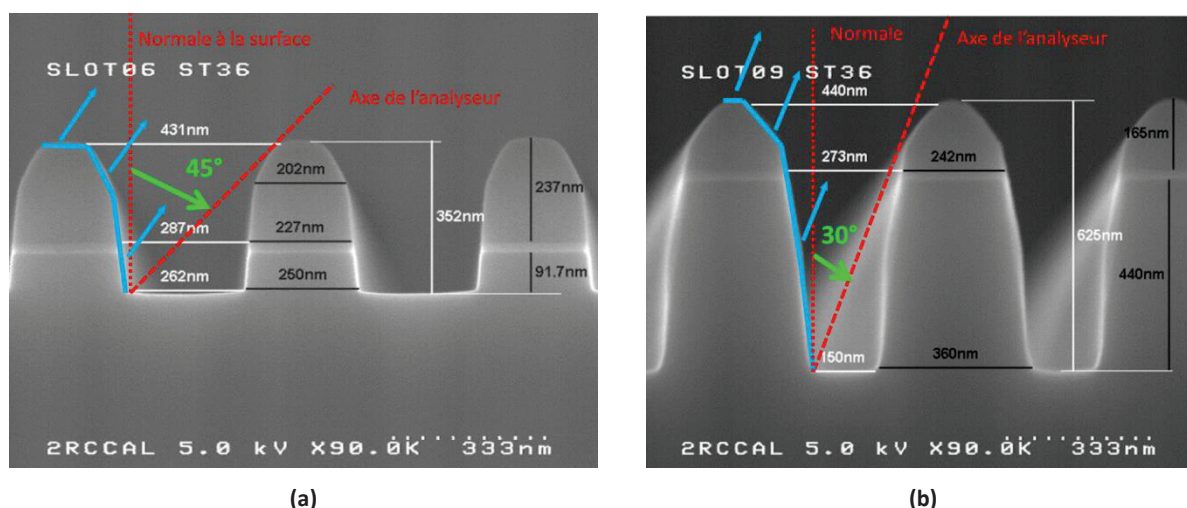


Figure II-27 : Images SEM en coupe de la zone N°36 : (a) après l'étape de gravure « STI » ; (b) après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH ». Aux angles de collection de 45° et 30°, seules les surfaces du masque AHM et des flancs de tranchées (en bleu sur la figure) sont analysées.

Ainsi selon l'angle de l'analyse XPS à 45° ou 30°, nous pourrions recueillir les photoélectrons provenant des zones {masque + flancs}. Afin de séparer les contributions provenant du masque (isolant) et celle provenant du silicium des flancs (conducteur), nous utiliserons les propriétés de chargement en surface des zones isolantes sous l'action d'un canon à électrons. En effet, les photoélectrons provenant de ces surfaces isolantes vont voir leur énergie cinétique augmenter, décalant les pics vers des énergies de liaisons plus faibles. Les conditions expérimentales des analyses réalisées en AR-XPS, avec et sans neutralisation de l'effet de charge en surface, sont détaillées dans le Tableau II-8.

Zone	Nom de l'expérience	Source X		Taille de sonde ( $\mu\text{m}^2$ )	Energie de passage (eV)		Angle de collection (°)
		Tension (kV)	Courant (mA)		Survol	Haute résolution	
N°36	STI	15	15	300x700	160	40	45
	STI+TRENCH						30

Tableau II-8 : Conditions expérimentales XPS de la zone 36.

Finalement, les spectres XPS acquis en analyse topographique (ou par ARXPS) seront comparés aux spectres des analyses standards (à un angle de 0°) afin de déterminer les différences de composition chimique entre chacune des surfaces (masque, flancs et fond de tranchée).

### II.3.2.3 Complémentarité XPS et ToF-SIMS

Le ToF-SIMS est utilisé lors de cette étude, afin d'obtenir des informations chimiques complémentaires à celles apportées par l'XPS sur la couche de AHM avant gravure ainsi que sur les zones N°4, N°5 et N°46 du masque photolithographique après les deux étapes de gravure. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie I.2.3, la sensibilité de détection du ToF-SIMS est de loin bien meilleure que celle de l'XPS. Ainsi, des éléments qui ne seront pas détectés en XPS, pourront l'être par la technique ToF-SIMS.

De plus, le ToF-SIMS permet de sonder les premières couches atomiques d'un matériau, alors que l'XPS peut sonder jusqu'à une profondeur d'une dizaine de nanomètres (en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons).

Les conditions expérimentales des deux équipements ToF-SIMS utilisés pour caractériser la composition chimique en surface de la zone N°5 (référence AHM) avant gravure et en surfaces des zones N°4 (référence silicium), N°5 et N°46 après les deux étapes de gravure sont détaillées ci-dessous.

#### II.3.2.3.a Analyse sur la zone N°5 avant gravure

L'analyse par ToF-SIMS en surface de la zone N°5 (référence AHM) avant gravure est réalisée par l'équipement PHI Trift III. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Tableau II-9.

		PHI Trift III
Source primaire	Ions primaires	$\text{Au}^+$
	Energie d'impact	22 keV
	Intensité du faisceau	3 nA
	Aire analysée	300 x 300 $\mu\text{m}^2$
Spectromètre	Analyse	0 à 3000 uma
	Polarité	Positive et Négative

Tableau II-9 : Conditions expérimentales des analyses ToF-SIMS (PHI Trift III) sur la surface de la zone N°5 (référence AHM) avant gravure plasma.

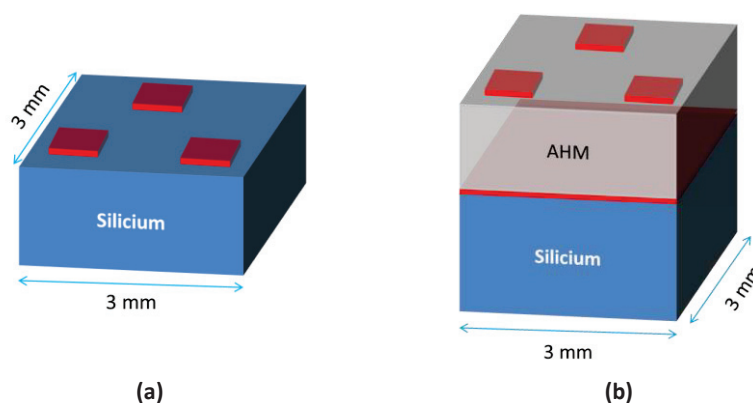
## II.3.2.3.b Analyses sur zones N°4 et N°5 après gravures

Les conditions expérimentales des caractérisations réalisées par l'équipement ToF-SIMS IonToF V sur les zones N°4 (référence silicium) et N°5 (référence AHM) après les deux procédures de gravures sont détaillées dans le Tableau II-10. Ces caractérisations ont été réalisées par Laurent Dupuy de la société BIOPHY RESEARCH.

	<b>IonToF V</b>
Source primaire	$\text{Bi}_3^+$
Energie d'impact	25 keV
Intensité du faisceau	0,51 pA
Analyseur en masse	Rélectron
Logiciel d'exploitation	SurfaceLab
Zones du masque analysées	4, 5 et 46 (2 gravures)
Taille sonde	Zone 4 et 5 : $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ Zone 46 : $100 \times 100 \mu\text{m}^2$

**Tableau II-10 : Conditions expérimentales des acquisitions ToF-SIMS réalisées sur les zones N°4 (référence silicium), N°5 (référence AHM) et N°46.**

Sur les zones N°4 et N°5 du wafer, les analyses réalisées à partir de l'équipement IonToF V sont représentées dans la Figure II-28. Les analyses étant d'une dimension de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , nous avons souhaité réaliser trois analyses par zone, afin d'analyser l'ensemble de la surface et étudier les éventuelles variations chimiques intra zone.



**Figure II-28 : Représentation des analyses ToF-SIMS à partir des deux équipements sur les zones N°4 (référence silicium) et N°5 (référence AHM) : (a) zone N°4 ; et (b) zone N°5.**

## II.3.2.3.c Analyse sur zone N°46

Les dimensions des lignes et des tranchées de la zone N°46 étant de  $L=S=200 \mu\text{m}$ , une seule analyse sur le masque AHM de la ligne et sur le fond de la tranchée de silicium (Figure II-29) a été réalisée avec des dimensions de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  par l'équipement IonToF V. Les conditions expérimentales de ces analyses sont détaillées dans le Tableau II-10.

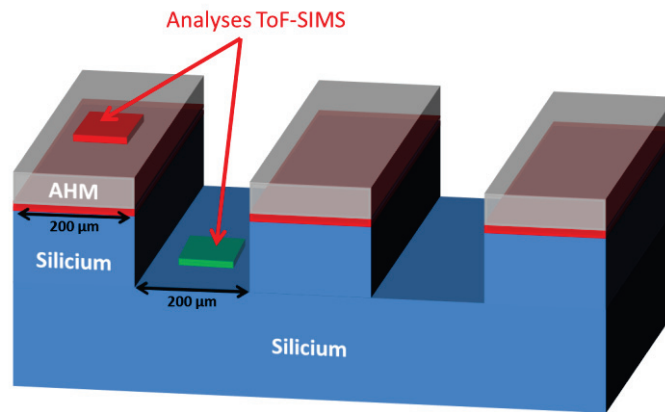


Figure II-29 : Représentation des analyses sur le masque AHM de la ligne et sur le silicium du fond de la tranchée de la zone N°46.

## II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les matériaux et les échantillons ainsi que l'instrumentation et les conditions expérimentales des techniques de caractérisation constituant la base de ce travail de thèse (AES, XPS et ToF-SIMS) ainsi que celles utilisées de manière ponctuelle pour compléter l'effort de caractérisation. Nous avons également présenté les expérimentations et méthodologies développées pour les deux études abordées dans cette thèse et qui sont présentées dans les deux chapitres suivants.



## Chapitre III. Analyse d'artefacts de caractérisation AES de nouveaux matériaux utilisés dans les structures de dimensions réduites. Exemple : analyse des matériaux FTEOS

---

<b>III.1 Influence de la dose électronique en AES.....</b>	<b>92</b>
III.1.1 Résultats expérimentaux .....	93
III.1.1.1 Identification des effets de la dose électronique : cas du SiO <sub>2</sub> .....	95
III.1.1.2 Identification des effets de la dose électronique : cas du FTEOS.....	97
III.1.2 Synthèse des résultats .....	99
<b>III.2 Analyse des observations .....</b>	<b>101</b>
III.2.1 Décalage de l'énergie cinétique des pics Auger du silicium .....	101
III.2.1.1 Discussion sur les énergies cinétiques .....	102
III.2.1.2 Cas du SiO <sub>2</sub> .....	104
III.2.1.3 Cas du FTEOS .....	106
III.2.2 Diminution de l'intensité normalisée des pics Auger O-KLL et F-KLL.....	109
III.2.2.1 Cas du SiO <sub>2</sub> .....	109
III.2.2.2 Cas du FTEOS .....	110
III.2.3 Confrontation des deux observations.....	111
III.2.3.1 Cas du SiO <sub>2</sub> .....	112
III.2.3.2 Cas du FTEOS .....	112
III.2.3.3 Similitudes dans les deux matériaux.....	113
<b>III.3 Analyses complémentaires par XPS .....</b>	<b>116</b>
III.3.1 Rapport signal sur bruit des analyses XPS.....	116
III.3.2 Adaptation des aires d'analyse en XPS et de bombardement électronique par la sonde AES.....	117
III.3.3 Superposition de l'analyse XPS et de l'aire bombardée par la sonde AES .....	118
III.3.3.1 Dépôts FIB .....	118
III.3.3.2 Observation des plots .....	119
III.3.4 Protocole expérimental mis en œuvre .....	120
III.3.5 Résultats expérimentaux et discussion.....	121
III.3.5.1 Spectres AES acquis lors du bombardement par la sonde électronique.....	121
III.3.5.2 Caractérisation par XPS .....	124
<b>III.4 Conclusions de l'étude .....</b>	<b>128</b>



Dans la partie I.1.2, nous avons pu noter que la réduction des dimensions caractéristiques est un objectif important dans le développement des nouvelles générations des puces microélectroniques. Pour y parvenir, il est en partie nécessaire d'intégrer des nouveaux matériaux qui permettront de bonnes performances notamment au niveau des propriétés électriques de ces puces. La technologie F8H fabriquées par STMicroelectronics (cellule mémoire **EEPROM** – Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory – destinés aux cartes bancaires et à la monétique avec une taille de grille du transistor de  $0,18\ \mu\text{m}$ ) en est un bon exemple, car elle intègre au niveau du BEOL de nouveaux matériaux comme le FTEOS qui permet d'obtenir une isolation électrique entre deux lignes de métal plus élevée qu'avec le matériau isolant électrique standard ( $\text{SiO}_2$ ).

Toutefois, le développement de cette technologie s'est révélé plus compliqué qu'initialement prévu. En effet, les tests de mesures électriques en fin de procédé de fabrication ont révélé des dysfonctionnements dus à des court-circuits. Afin de déterminer les origines de ces dysfonctionnements, de nombreuses analyses ont été menées. Des images **SEM** (Secondary Electron Microscopy) et des coupes transversales des puces défectueuses ont été réalisées sur l'ensemble des niveaux des puces, et ont permis d'identifier la présence de bulles d'air de taille nanométrique dans les **IMD** (Inter Metal Dielectric) du **BEOL** (Back End Of the Line) à l'origine de ces dysfonctionnements électriques (Figure III-1).

Une hypothèse plausible pour expliquer la formation de ces nano-bulles a été avancée : il s'agit d'une réaction chimique entre des ions  $\text{H}^+$  et des atomes de fluor provenant respectivement d'une couche de passivation supérieure (**USG** – Undoped Silicon Glass, en anglais), et des couches de **FSG** (Fluorine doped Silicon Glass) et de **FTEOS** (Fluorine doped TetraEthylOrthoSilicate), utilisées comme matériaux à faible constante diélectrique dans l'empilement des IMD. Cette réaction chimique engendre alors la formation d'acide fluorhydrique (formule chimique :  $\text{HF}$ ), qui est utilisé en microélectronique pour attaquer les oxydes. C'est cet  $\text{HF}$  dans la couche « Si Rich » (formée à base de  $\text{SiH}_4$  et de  $\text{N}_2\text{O}$ ), qui facilite l'attaque chimique pour former des bulles d'air, avant de provoquer une décohésion de la couche (Figure III-1) et finalement un dysfonctionnement de la puce.

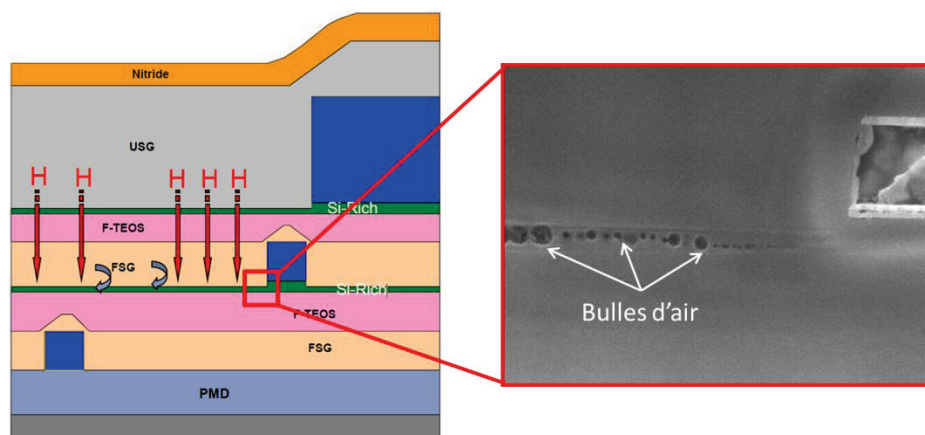


Figure III-1 : Formation des bulles d'air dans la couche de « Si-Rich » de l'empilement de la technologie F8H (à gauche) ; Image SEM des bulles (à droite).



Des corrections appliquées au processus de fabrication ont permis d'éliminer la formation des bulles d'air. Néanmoins, suite au problème rencontré, les caractéristiques chimiques des couches de FSG et FTEOS ont pris une importance cruciale. Il a été choisi de les caractériser dans les puces de la technologie F8H. Les épaisseurs des couches concernées étant relativement faibles ( $< 1 \mu\text{m}$ ), la caractérisation du FTEOS dans le produit nécessite alors l'utilisation de techniques de caractérisation chimique de surface adaptées à ces dimensions. Parmi le panel de techniques dont dispose la plateforme de caractérisation CIMPACA, la spectroscopie des électrons Auger (AES) est particulièrement bien adaptée pour fournir des valeurs quantitatives de la concentration atomique du fluor avec une sonde analytique de taille sub-micrométrique (1.2.3.1). Cependant, les mesures AES sur ces couches ont révélé une variation de la concentration atomique du fluor selon différentes analyses réalisées. Des couches de FTEOS de références déposées sur la totalité d'un wafer sans motifs ont été analysées en faisant varier à la fois les dimensions des aires balayées et les temps d'acquisitions en AES et ces analyses ont confirmé que cela menait à des variations de concentrations atomiques de l'oxygène et du fluor.

C'est dans ce contexte analytique, que nous avons choisi d'étudier de manière systématique ce qui détermine des variations significatives des intensités des électrons Auger détectés de l'oxygène et du fluor et donc des différences de composition chimique lors de l'analyse AES du matériau FTEOS. Pour ce faire, nous allons procéder à différentes conditions de bombardement en AES faisant varier la dose électronique selon des conditions correspondant notamment aux conditions d'analyse des dispositifs actuellement en développement (cf. figure III-1). Nous prendrons dans cette étude le matériau isolant électrique standard ( $\text{SiO}_2$ ) comme référence car il a davantage été caractérisé par différentes équipes. Par ailleurs, afin d'étudier cette problématique de façon plus détaillée, nous avons également utilisé la complémentarité des techniques de caractérisation AES et XPS.

Ce chapitre est organisé en deux parties. Dans une première partie, l'influence de la dose électronique de la sonde analytique AES sur la surface des matériaux (FTEOS et  $\text{SiO}_2$ ) sera étudiée. Dans une seconde partie, nous définirons le protocole analytique qui permettra de caractériser par XPS l'effet de la sonde analytique AES à la surface du FTEOS lors de l'analyse de structures de faible dimension. Nous discuterons ensuite les résultats obtenus dans cette seconde partie et dresserons la conclusion de l'ensemble de cette étude.

### **III.1 Influence de la dose électronique en AES**

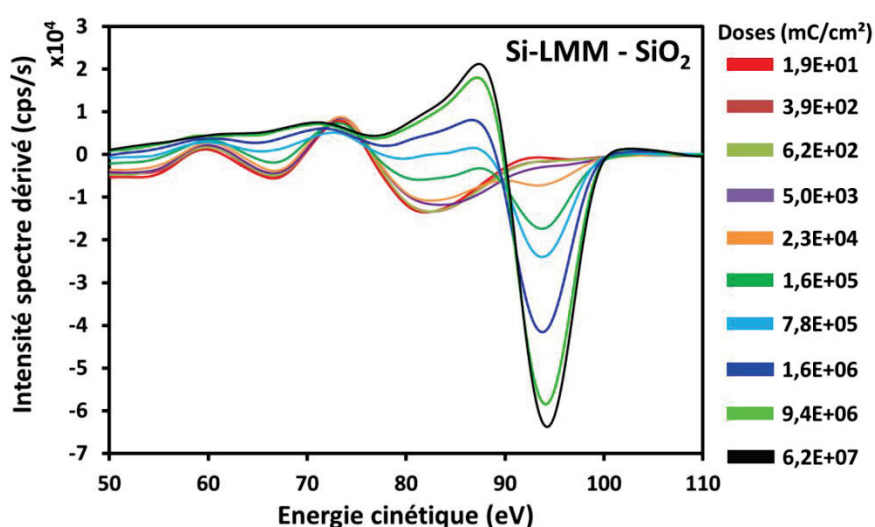
Nous souhaitons, dans cette étude, étudier l'influence de l'augmentation de la dose électronique de la sonde analytique de l'AES, sur la surface de deux échantillons ( $\text{SiO}_2$  et FTEOS) utilisés comme IMD dans l'étape du BEOL de la fabrication des puces microélectroniques. Pour ce faire, nous allons faire varier l'aire d'analyse.

La variation de la dose électronique est directement liée à la variation de l'aire d'analyse et du temps d'acquisition. Ainsi, pour étudier l'influence de la dose électronique sur les matériaux étudiés, nous avons réalisé cinquante analyses avec différentes tailles et temps d'acquisition, et permettant de couvrir une large gamme de doses électroniques. Les expériences réalisées ont été basées sur des aires d'analyse variant de  $200 \times 231 \mu\text{m}^2$  pour la plus élevée à  $250 \times 290 \text{ nm}^2$  pour la plus faible. Cette plus petite aire d'analyse correspond à l'aire d'analyse usuelle pour la caractérisation des couches de FTEOS ayant une épaisseur d'environ 500 nm dans l'empilement des puces microélectroniques (Figure III-1). Les temps d'acquisition ont été choisis pour varier entre 15 et 75 minutes. Généralement, nous réalisons des analyses avec un temps d'acquisition de l'ordre d'une quinzaine de minutes. Le temps de 75 minutes a été choisi afin d'étudier l'influence de la sonde sur la surface dans le cas d'analyses extrêmement longues. Nous utilisons des longs temps d'acquisition notamment lorsque certains éléments chimiques sont présents sous forme de traces, ceci afin de les détecter avec un bon rapport signal sur bruit.

Par rapport à ces choix de tailles et temps d'analyses, la gamme de dose électronique a alors varié d'une dose minimale de  $19 \text{ mC/cm}^2$  et  $9,7 \text{ mC/cm}^2$  respectivement pour le  $\text{SiO}_2$  et le FTEOS, correspondant à une aire d'analyse de  $200 \times 231 \mu\text{m}^2$  et à un temps d'acquisition de 15 minutes, jusqu'à une dose maximale de  $6,2 \times 10^7 \text{ mC/cm}^2$  et  $3,1 \times 10^7 \text{ mC/cm}^2$  respectivement pour le  $\text{SiO}_2$  et le FTEOS, correspondant à une aire d'analyse de  $250 \times 290 \text{ nm}^2$  et à un temps d'acquisition de 75 minutes. Les conditions expérimentales de l'ensemble des analyses réalisées sont définies dans la partie II.3.1.1 du chapitre II et sont référencées également en Annexe 2.

### III.1.1 Résultats expérimentaux

Nous représentons en Figure III-2 les spectres dérivés des pics des transitions Auger Si-LMM dans les deux matériaux et ce pour différentes valeurs de dose électronique couvrant l'ensemble de la gamme analysée.



(a) Matériau  $\text{SiO}_2$

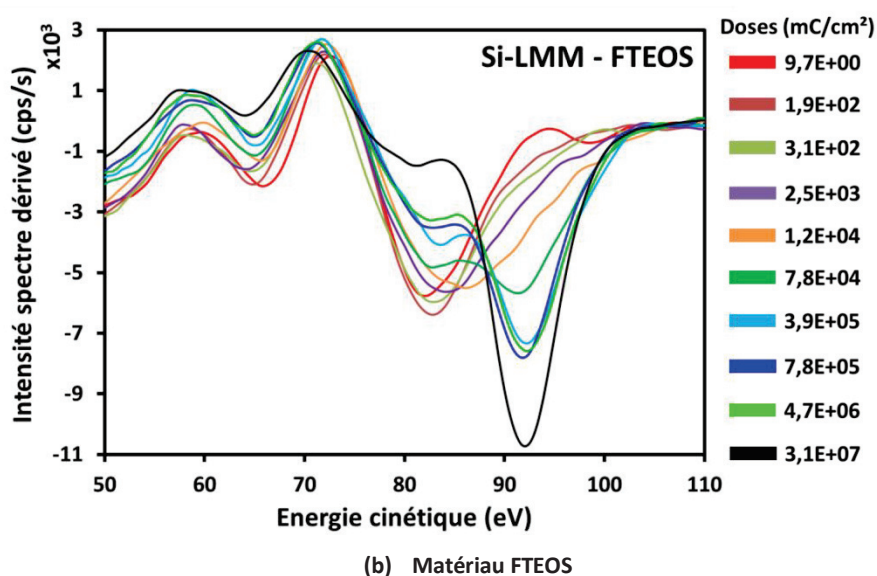


Figure III-2 : Pics Auger Si-LMM des spectres dérivés pour les doses électroniques couvrant l'ensemble de la gamme analysée obtenue pour les deux matériaux étudiés : (a)  $\text{SiO}_2$  ; (b) FTEOS.

Dans la Figure III-2, nous pouvons clairement visualiser un changement de forme des spectres Auger dérivés Si-LMM lorsque la dose électronique augmente, quels que soient les échantillons. Entre les doses électroniques minimale et maximale, les spectres Auger des deux échantillons ont une forme complètement différente et la variation entre ces deux cas extrêmes apparaît progressive. Il apparaît donc que ces deux doses sont représentatives d'un important changement apporté par l'augmentation de la dose électronique. Ainsi ces résultats montrent que l'augmentation de la dose électronique qui correspond à la réduction de l'aire d'analyse et à l'augmentation du temps d'acquisition a un impact significatif sur les spectres Auger de la surface des matériaux étudiés.

Afin de visualiser les effets de la variation de la dose électronique sur la composition de la surface des deux matériaux, nous avons choisi de présenter les spectres dérivés  $\{dN(E)/dE\}$  ainsi que les spectres directs sans background  $\{N(E)\}$  des pics des transitions Auger des principaux éléments chimiques détectés sur chacune des surfaces :

- Pour l'échantillon  $\text{SiO}_2$  : silicium (pics Auger Si-LMM et Si-KLL) et oxygène (pic Auger O-KLL) ;
- Pour l'échantillon de FTEOS : silicium (pics Auger Si-LMM et Si-KLL), oxygène (O-KLL) et fluor (F-KLL).

Nous représenterons les spectres des deux doses électroniques minimale et maximale de la sonde analytique, car ils indiquent de manière très marquée le changement dû à l'augmentation de la dose électronique. Nous identifierons dans ces spectres les principales observations qui nous permettront d'étudier avec attention les modifications chimiques induites par l'augmentation de la dose électronique de la sonde de l'AES.

Ces deux doses électroniques de la sonde pour les deux matériaux correspondent aux deux expériences réalisées dans des conditions expérimentales différentes, les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$ , telles que définies en II.3.1.1. Le Tableau III-1 décrit les conditions d'analyses, ainsi que les doses électroniques respectives de ces deux expériences. A noter que l'ensemble des spectres dérivés de cette étude sont calibrés en énergie cinétique sur le pic de l'oxygène O-KLL situé à une énergie cinétique de 510 eV [29].

N° expérience	Aire d'analyse		Temps de comptage (s)	Dose électronique (mC/cm <sup>2</sup> )	
	X (μm)	Y (μm)		SiO <sub>2</sub>	FTEOS
$E_1$	200	231	900	1,9E+01	9,7E+00
$E_{50}$	0,25	0,29	900	6,2E+07	3,1E+07

Tableau III-1 : Description des conditions analytiques des expériences  $E_1$  et  $E_{50}$

Les spectres des expériences  $E_1$  et  $E_{50}$  correspondent à un temps de comptage identique de 900 secondes (soit 15 minutes). Le spectre correspondant à  $E_1$  est celui acquis entre les expériences #0 et #1, alors que celui correspondant à  $E_{50}$  est celui acquis entre les expériences #49 et #50, soit après cinq analyses de 900 secondes chacune, avec une aire d'analyse de 0,25x0,29 μm<sup>2</sup>. Les doses électroniques de l'expérience  $E_{50}$  sont donc calculées avec un temps d'acquisition de 5x900 secondes (soit 4500 secondes).

#### III.1.1.1 Identification des effets de la dose électronique : cas du SiO<sub>2</sub>

Nous représentons dans cette partie les spectres Auger dérivés et directs sans background du silicium (Si-LMM et Si-KLL) et de l'oxygène (O-KLL) acquis en surface de l'échantillon SiO<sub>2</sub> pour les doses électroniques des expériences  $E_1$  et  $E_{50}$  (voir Tableau III-1).

Les figures Figure III-3 et Figure III-4 représentent respectivement les spectres Auger dérivés et directs sans background du silicium Si-LMM et Si-KLL en surface du SiO<sub>2</sub>. Les énergies cinétiques des pics Auger des spectres dérivés et directs, sont relevées par une ligne en pointillés bleus sur les graphes. Pour les spectres dérivés, l'énergie cinétique est identifiée par le minimum du pic, et pour les spectres directs par le maximum d'intensité. La différence d'énergie cinétique entre les deux expériences  $E_{50}$  et  $E_1$  est notée par le terme  $\Delta E_c$  avec  $\Delta E_c = E_c(E_{50}) - E_c(E_1)$ .

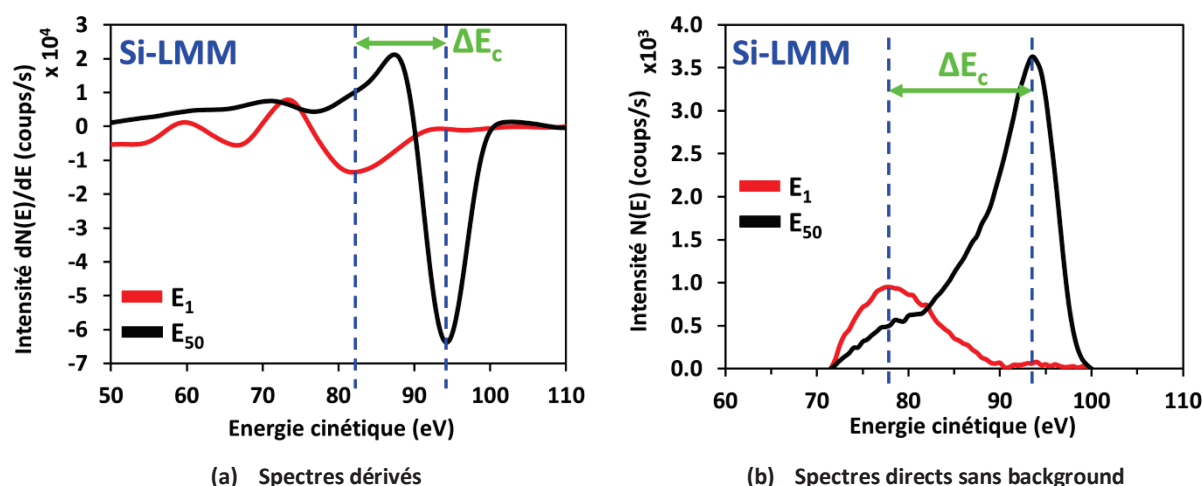


Figure III-3 : Pics Si-LMM des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) du silicium acquis en surface du  $\text{SiO}_2$  pour les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$ .

Pour les deux représentations (spectres dérivés et directs sans background), les deux pics du silicium se décalent vers les hautes énergies cinétiques lorsque la dose électronique augmente significativement.

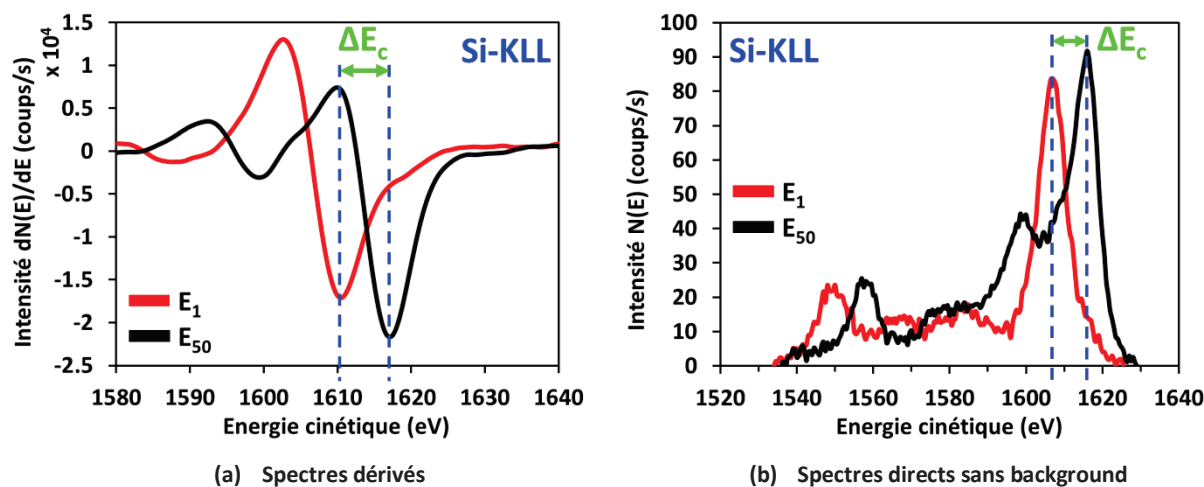


Figure III-4 : Pics Si-KLL des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) du silicium acquis en surface du  $\text{SiO}_2$  pour les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$ .

La Figure III-5 représente les spectres dérivés et directs sans background du pic de l'oxygène O-KLL acquis en surface du  $\text{SiO}_2$ . L'intensité du pic Auger du spectre dérivé est identifiée par la hauteur pic-à-pic, entre les valeurs maximale et minimale du pic (représenté dans la figure par le terme  $I(p. \text{ to } p.)$ ).

La différence d'intensité pic à pic des spectres dérivés entre les deux expériences  $E_{50}$  et  $E_1$  est identifiée via le terme  $\Delta dN(E)$  et celle des spectres directs sans background est identifiée comme  $\Delta N(E)$ .

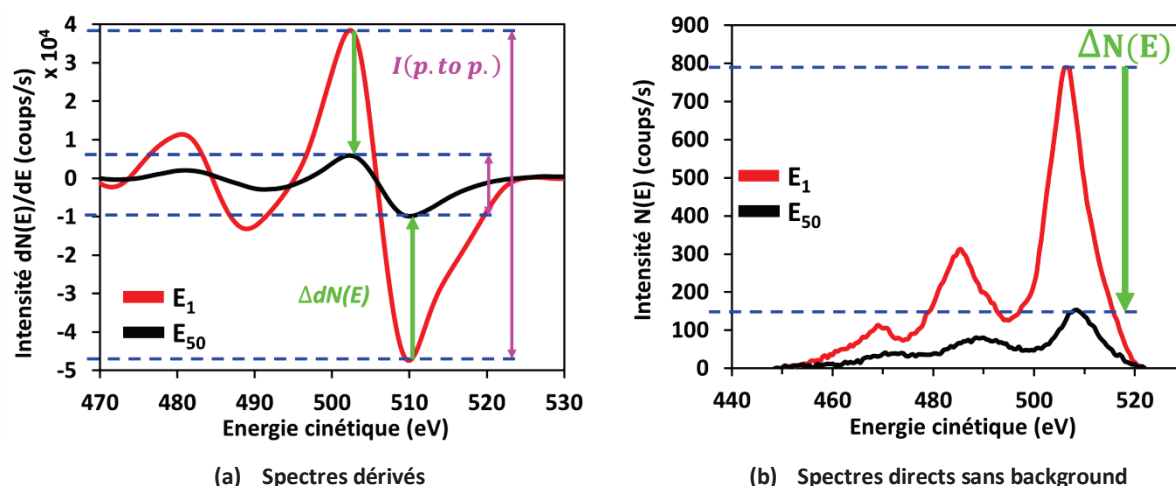


Figure III-5 : Pics O-KLL des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) de l'oxygène en surface du  $\text{SiO}_2$  pour les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$ .

Dans les deux représentations, nous observons une nette diminution de l'intensité du pic de l'oxygène lorsque la dose électronique augmente. Pour cet élément chimique, l'augmentation de la dose électronique n'induit par contre pas de décalage en énergie cinétique du pic Auger.

### III.1.1.2 Identification des effets de la dose électronique : cas du FTEOS

Nous représentons dans cette partie, les spectres Auger dérivés et directs sans background du silicium (Si-LMM et Si-KLL), de l'oxygène (O-KLL) et du fluor (F-KLL), acquis en surface de l'échantillon FTEOS pour les doses électroniques des expériences  $E_1$  et  $E_{50}$  (voir Tableau III-1).

Les figures Figure III-6 et Figure III-7 représentent respectivement les spectres dérivés et directs sans background des pics Auger du silicium Si-LMM et Si-KLL en surface du FTEOS. A nouveau, l'effet principal est un changement de l'énergie cinétique qui est identifiée par une ligne en pointillés bleus. Pour les spectres dérivés, l'énergie cinétique est identifiée par le minimum du pic, et pour les spectres directs par le maximum d'intensité. La différence d'énergie cinétique relevée entre les minima des pics des spectres dérivés et les maxima des pics des spectres directs des deux expériences  $E_{50}$  et  $E_1$  est notée sur les spectres par  $\Delta E_c$ .

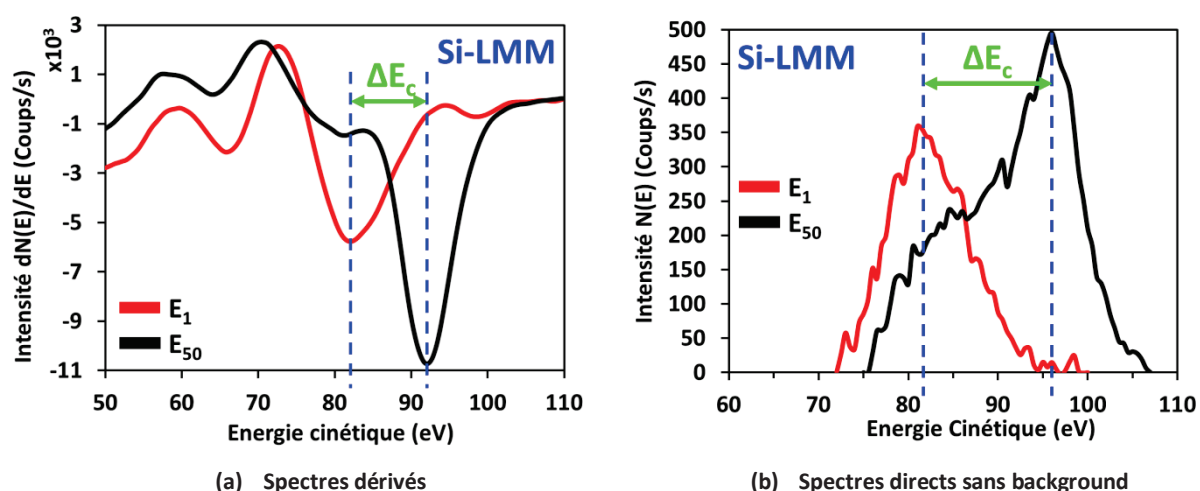


Figure III-6 : Pics Si-LMM des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) du silicium en surface du FTEOS pour les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$ .

Comme pour le cas du  $\text{SiO}_2$ , l'augmentation de la dose électronique a donc mené à un décalage en énergie cinétique des pics Auger du silicium.

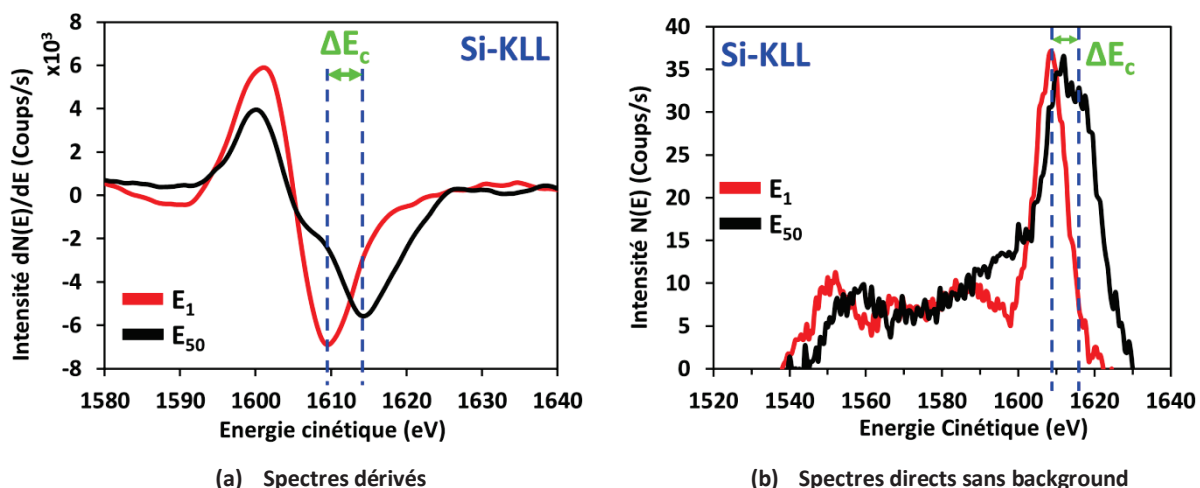


Figure III-7 : Pics Si-KLL des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) du silicium en surface du FTEOS pour les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$ .

Les figures Figure III-8 et Figure III-9 représentent respectivement les spectres dérivés et directs sans background de l'oxygène O-KLL et du fluor F-KLL en surface du FTEOS. A nouveau, l'intensité du pic Auger du spectre dérivé est mesurée via la hauteur pic à pic entre les valeurs maximale et minimale du pic (représentée dans les figures par le terme  $I(p. \text{ to } p.)$ ). La différence d'intensité pic à pic des spectres dérivés entre les deux expériences  $E_{50}$  et  $E_1$  est identifiée via le terme  $\Delta dN(E)$  et celle des spectres directs sans background via  $\Delta N(E)$ .



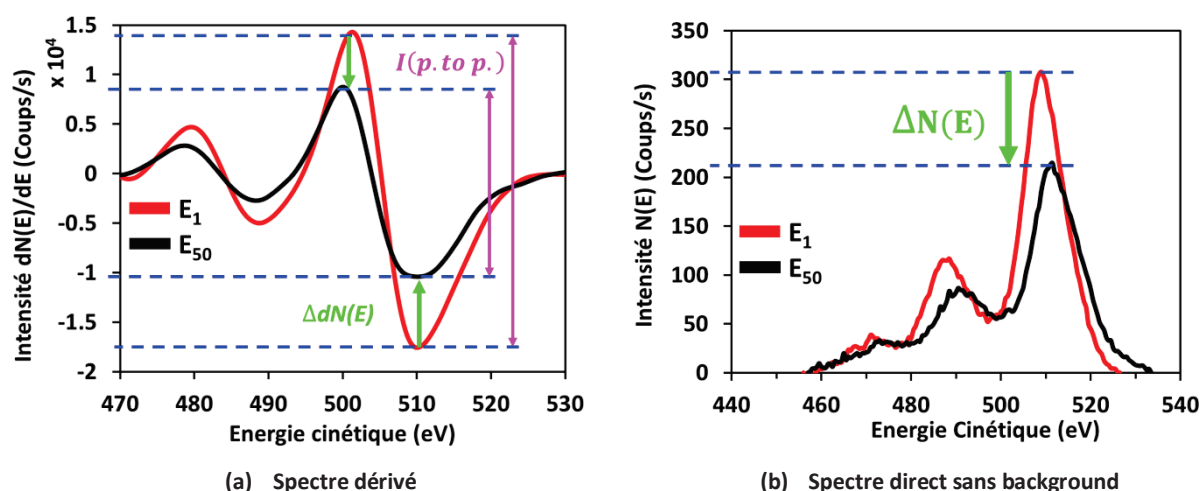


Figure III-8 : Pics O-KLL des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) de l'oxygène en surface du FTEOS pour les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$ .

Comme pour le cas du  $\text{SiO}_2$ , les pics Auger de l'oxygène et du fluor du FTEOS montrent des variations en intensité. L'augmentation significative de la dose électronique provoque une diminution de l'intensité des deux éléments chimiques.

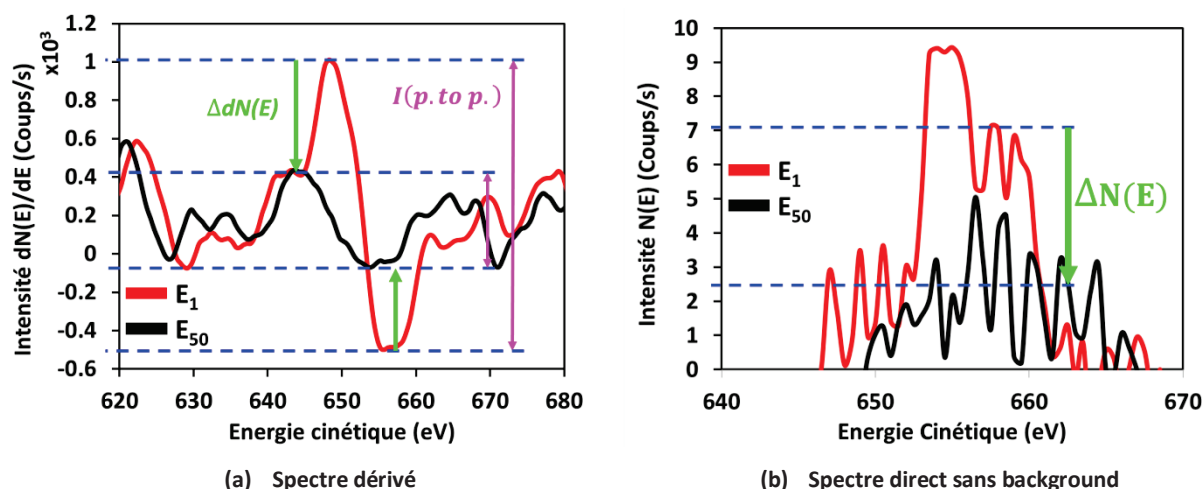


Figure III-9 : Pics F-KLL des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) du fluor en surface du FTEOS pour les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$ .

Dans la partie suivante, nous allons étudier plus précisément les valeurs d'énergie cinétique ainsi que les intensités et différences d'intensités des pics Auger pour l'ensemble des doses électroniques étudiées.

### III.1.2 Synthèse des résultats

Nous résumons dans les tableaux Tableau III-2 et Tableau III-3 les énergies cinétiques des spectres dérivés et des spectres directs sans background ainsi que les différences d'énergie cinétique  $\Delta E_c$  entre les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$  respectivement pour le  $\text{SiO}_2$  et le FTEOS. L'incertitude sur la mesure de l'énergie cinétique sur les spectres est de 0,5 eV.



SiO <sub>2</sub>	Spectre	E <sub>c</sub> (E <sub>1</sub> )	E <sub>c</sub> (E <sub>50</sub> )	ΔE <sub>c</sub>
Si-LMM	Dérivé	81,8	94,3	-13,2
	Direct	78,0	93,5	-15,5
Si-KLL	Dérivé	1610,3	1617,3	-7,0
	Direct	1607,0	1616,0	-9,0

**Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des énergies cinétiques des pics Auger Si-LMM et Si-KLL et des différences d'énergie cinétique pour les expériences E<sub>1</sub> et E<sub>50</sub> (cas du SiO<sub>2</sub>).**

D'après le Tableau III-2, nous observons que l'augmentation de la dose électronique entre les expériences E<sub>1</sub> et E<sub>50</sub> a provoqué un décalage des pics Auger Si-LMM et Si-KLL vers les hautes énergies cinétiques. Les énergies cinétiques du pic Si-KLL subissent un décalage moins important que celles du pic Si-LMM. De plus, la différence d'énergie cinétique ΔE<sub>c</sub> est légèrement plus importante pour les spectres directs sans background.

FTEOS	Spectre	E <sub>c</sub> (E <sub>1</sub> )	E <sub>c</sub> (E <sub>50</sub> )	ΔE <sub>c</sub>
Si-LMM	Dérivé	82,2	92,2	-10,0
	Direct	81,0	96,0	-15,0
Si-KLL	Dérivé	1609,7	1614,2	-4,5
	Direct	1608,5	1616,0	-7,5

**Tableau III-3 : Tableau récapitulatif des énergies cinétiques des pics Auger Si-LMM et Si-KLL et des différences d'énergie cinétique pour les expériences E<sub>1</sub> et E<sub>50</sub> (cas du FTEOS).**

De la même manière que pour les valeurs d'énergies cinétiques du Tableau III-2, nous pouvons également observer une augmentation de l'énergie cinétique des pics Auger du FTEOS avec l'augmentation de la dose électronique (Tableau III-3). La différence d'énergie cinétique (ΔE<sub>c</sub>) est également plus importante pour le pic Si-LMM. Cependant, le ΔE<sub>c</sub> du pic Si-KLL du FTEOS est plus faible que celui du matériau SiO<sub>2</sub>. De plus, les énergies cinétiques des deux pics Auger et pour les deux expériences sont relativement proches pour le SiO<sub>2</sub> et le FTEOS.

Le Tableau III-4 rassemble les intensités pic-à-pic et les différences d'intensité ΔdN(E) des spectres dérivés, ainsi que les intensités N(E) et les différences d'intensité ΔN(E) des spectres directs sans background des pics Auger O-KLL et F-KLL du SiO<sub>2</sub> et du FTEOS.

L'augmentation de la dose électronique a mené à une très forte diminution (-80 %) de l'intensité du pic O-KLL du SiO<sub>2</sub>. Pour le FTEOS, la diminution de l'intensité du pic O-KLL avoisine les 40 % pour le spectre dérivé et 30 % pour le spectre direct sans background. L'intensité du pic du fluor du FTEOS a diminué de 67,5 % en moyenne. D'une manière générale, l'augmentation de la dose électronique a donc provoqué une nette diminution de l'intensité des pics de l'oxygène et du fluor, quel que soit le matériau.

		Spectres dérivés			Spectres sans background		
		I(E <sub>1</sub> ) (p to p)	I(E <sub>50</sub> ) (p to p)	ΔN(E) (%)	N(E <sub>1</sub> )	N(E <sub>50</sub> )	ΔN(E) (%)
O-KLL	SiO <sub>2</sub>	8,6E+04	1,6E+04	-82	7,9E+02	1,5E+02	-81
	FTEOS	3,2E+04	1,9E+04	-40	3,1E+02	2,1E+02	-30
F-KLL	FTEOS	1509,39	508,14	-66	8	2,5	-69

Tableau III-4 : Intensités des pics Auger O-KLL et F-KLL des matériaux de SiO<sub>2</sub> et de FTEOS mesurées sur les spectres dérivés et les spectres directs sans background et des différences d'énergie cinétique pour les expériences E<sub>1</sub> et E<sub>50</sub>.

Dans la suite, nous allons discuter les deux principales observations réalisées sur les pics Auger de nos échantillons suite à l'augmentation de la dose électronique de la sonde analytique, et ce sur base de l'ensemble des données obtenues sur les 50 expériences ainsi que des connaissances issues de la littérature sur ces matériaux et sur la technique AES.

## III.2 Analyse des observations

D'après les résultats précédents, l'augmentation de la dose électronique de la sonde Auger lors de l'analyse de surface des matériaux de SiO<sub>2</sub> et de FTEOS mène aux observations :

- (1) d'un changement de forme ainsi qu'un décalage de l'énergie cinétique des pics Si-LMM et Si-KLL ;
- (2) d'une diminution significative de l'intensité des pics Auger O-KLL du SiO<sub>2</sub> et des pics Auger O-KLL et F-KLL du FTEOS.

### III.2.1 Décalage de l'énergie cinétique des pics Auger du silicium

Nous allons tout d'abord discuter des observations réalisées sur les spectres Auger du silicium correspondants aux deux doses électroniques des expériences E<sub>1</sub> et E<sub>50</sub>.

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre I (expression (I-5)), les électrons Auger ont une énergie cinétique caractéristique des niveaux électroniques de l'atome émetteur. Dans le cas du silicium, deux transitions Auger sont produites. La transition Si-LMM fait intervenir les électrons sur les niveaux L et M et la transition Si-KLL implique les électrons des niveaux K et L. L'énergie cinétique des électrons Auger dépend donc exclusivement des énergies de liaison des électrons sur ces niveaux. Un changement de l'énergie cinétique des électrons Auger implique un changement des énergies de liaison des électrons des niveaux électroniques participant à la transition Auger.

Lorsque deux atomes sont liés par une liaison atomique, l'ensemble des niveaux électroniques des deux atomes ont une énergie de liaison définie par les propriétés intrinsèques des deux atomes (électronégativité, numéro atomique...). Les énergies de liaison des niveaux électroniques de l'atome de silicium n'ont donc pas la même valeur lorsque ce dernier est lié à un ou plusieurs atomes de fluor, d'oxygène, ou avec d'autres atomes de silicium (I.2.2.1.c).

Les énergies cinétiques des transitions Auger permettent donc de déterminer l'environnement chimique de l'atome émetteur. Cependant, comme les transitions Auger impliquent trois niveaux électroniques, la différence d'environnement chimique d'un atome est plus difficilement interprétable en comparaison avec l'interprétation des déplacements chimiques sur les photoélectrons détectés par XPS et dont l'énergie cinétique fait intervenir un seul niveau électronique. D'après Stupian [86], dans le cas des composés à base de silicium, le pic Auger LMM du silicium est celui qui permet cependant d'observer de manière plus évidente les différences d'environnement chimique du silicium.

### III.2.1.1 Discussion sur les énergies cinétiques

Les pics Si-LMM du SiO<sub>2</sub> et du FTEOS de l'expérience E<sub>1</sub> (voir III.1.1) ont été détectés respectivement à 81,8 eV et 82,2 eV alors que pour le pic Si-KLL, les énergies cinétiques étaient respectivement de 1610,3 eV et 1609,7 eV. Les énergies cinétiques des pics Auger Si-LMM et Si-KLL mesurées pour les spectres dérivés de l'expérience E<sub>50</sub> (dose maximale) ont été détectées respectivement à 94,3 et 92,2 eV (pic Si-LMM) et à 1617,3 et 1614,2 eV (pic Si-KLL) pour les échantillons de SiO<sub>2</sub> et de FTEOS.

Les énergies cinétiques des pics Auger Si-LMM et Si-KLL des spectres dérivés du silicium lorsque le silicium est totalement oxydé (Si<sup>4+</sup>) et sous sa forme élémentaire (Si<sup>0</sup>) sont référencés dans de nombreuses bases de données et articles scientifiques [29] [86] [87] [88]. Le Tableau III-5 contient les valeurs d'énergies cinétiques des pics Si-LMM et Si-KLL de ces références.

Référence	E <sub>c</sub> Si-LMM (eV)		$\Delta E_c$ (eV)	E <sub>c</sub> Si-KLL (eV)		$\Delta E_c$ (eV)	Calibration des spectres
	Si <sup>4+</sup>	Si <sup>0</sup>		Si <sup>4+</sup>	Si <sup>0</sup>		
[29]	82	96	-14	1610	1621	-11	/
[86]	77	92	-15	/	/		C-KLL (272 eV)
[87]	75	92	-17	/	/		O-KLL
[88]	77	89	-12	/	/		/

Tableau III-5 : Valeurs d'énergie cinétiques des pics Auger Si-LMM et Si-KLL de la littérature.

Dans notre cas, l'étalonnage des spectres dérivés a été réalisé sur le pic O-KLL à 510 eV. Nous pouvons remarquer que les valeurs d'énergie cinétique mesurées des pics Si-LMM et Si-KLL de l'expérience E<sub>1</sub> sont proches des valeurs d'énergie cinétique de la référence [29] qui correspondent à du silicium totalement oxydé (Si<sup>4+</sup>). Néanmoins, nous observons que les valeurs d'énergie cinétique mesurées de l'expérience E<sub>50</sub> sont plus faibles que les valeurs correspondant à un silicium élémentaire (Si<sup>0</sup>) de cette même référence. Cependant, il est surprenant de ne pas mesurer des valeurs d'énergie cinétique du pic Si-LMM correspondant aux deux états chimiques du silicium identiques d'un auteur à un autre. C'est pourquoi dans la suite de cette discussion, nous comparerons les écarts d'énergie cinétique entre les deux états chimiques du silicium pour les pics Auger Si-LMM et Si-KLL par rapport aux valeurs mesurées au cours des expériences E<sub>1</sub> et E<sub>50</sub>.

Nous pouvons remarquer que les écarts d'énergie cinétique ( $\Delta E_c$ ) du pic Si-LMM entre les deux états chimiques du silicium pour les quatre références présentés dans le Tableau III-5 ont des valeurs relativement proches. Ainsi, même avec des valeurs d'énergie cinétique du pic Auger Si-LMM mesurées différentes, les auteurs des références ont trouvé des écarts d'énergie cinétique du même ordre de grandeur entre les deux états chimiques du silicium ( $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Si}^0$ ).

Nous comparons dans la suite, les écarts d'énergie cinétique entre les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$  présentés dans les tableaux Tableau III-2 et Tableau III-3 respectivement pour le  $\text{SiO}_2$  et le FTEOS, avec les valeurs d'énergie cinétique des deux états chimiques du silicium de la référence [29]. Cette référence est choisie préférentiellement aux autres car d'une part les valeurs d'énergie cinétique des deux états sont proches de nos valeurs mesurées et d'autre part parce que les écarts d'énergie cinétique du pic Si-LMM entre les deux états chimiques correspondent à la valeur moyenne des quatre références présentées.

La Figure III-10 permet de représenter le décalage en énergie cinétique des pics Auger Si-LMM et Si-KLL dans les spectres dérivés du FTEOS et du  $\text{SiO}_2$  pour les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$ , par rapport aux énergies cinétiques données par la référence [29] pour ces deux pics dans les deux états chimique en référence au silicium élémentaire ( $\text{Si}^0$ ).

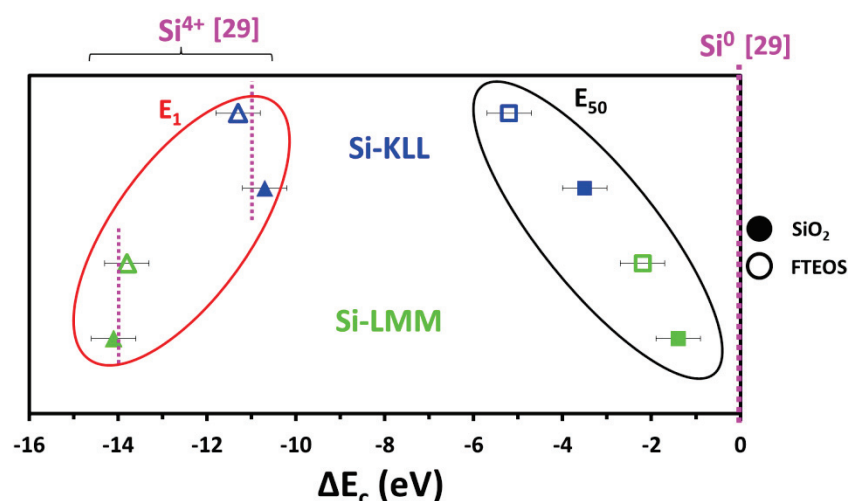


Figure III-10 : Différence d'énergie cinétique ( $\Delta E_c$ ) des pics Auger Si-LMM et Si-KLL dans les spectres dérivés pour les deux matériaux et pour les deux conditions extrême de dose électronique ( $E_1$  et  $E_{50}$ ), par rapport à l'énergie cinétique du silicium élémentaire [29].

Les énergies cinétiques détectées pour les deux transitions lors de l'expérience  $E_1$  sont proches des valeurs référencées pour l'état oxydé. Les énergies cinétiques détectées pour l'expérience  $E_{50}$  sont comprises entre l'énergie cinétique théorique de l'état oxydé et celle de l'état élémentaire. Cela signifie que le silicium est réduit – mais pas totalement – par la sonde électronique (sous-oxyde de type  $\text{SiO}_x$ ). Fujita *et al* [89] ont également observé la formation d'un sous-oxyde de silicium de type  $\text{SiO}_x$  (pic situé à -3 eV par rapport à l'état  $\text{Si}^0$  sur le pic Si-LMM) lorsqu'une couche de  $\text{SiO}_2$  est soumise à un fort bombardement électronique. Thomas [88] observe également l'apparition d'un pic situé à -7 eV par rapport à l'état élémentaire du silicium du pic Si-LMM qui se décale ensuite progressivement vers l'état  $\text{Si}^0$ , lorsqu'une couche de  $\text{SiO}_2$  est soumise à une irradiation électronique.

La différence entre les énergies cinétiques des pics Si-LMM et Si-KLL de l'expérience  $E_{50}$  et l'énergie cinétique de l'état élémentaire  $Si^0$  de la référence [29] pour le FTEOS (respectivement de -3,8 eV et -6,8 eV) est plus importante que pour le  $SiO_2$  (respectivement de -1,7 eV et -3,5 eV). Cela signifie donc que le sous-oxyde de type  $SiO_x$  induit par le faisceau électronique dans le cas du FTEOS est différent de celui induit dans le  $SiO_2$ .

Les variations d'énergie cinétique entre l'état élémentaire et l'état oxydé du silicium sont plus importantes pour le pic Si-LMM (-14 eV) que pour le pic Si-KLL (-11 eV) [29]. Comme l'indique la Figure III-10, les positions des pics Si-LMM par rapport à celles des Si-KLL montrent un décalage énergétique vers l'état élémentaire du silicium plus important.

L'augmentation de la dose électronique de la sonde analytique de l'AES à la surface des deux matériaux a provoqué, entre les expériences  $E_1$  et  $E_{50}$ , un changement significatif de l'environnement chimique des atomes de silicium. Le silicium initialement oxydé en  $Si^{4+}$  a été partiellement réduit en un sous-oxyde de silicium. La possibilité que la surface des échantillons ait subi un effet de charge a été écarté car l'ensemble des spectres dérivés ont été étalonnés sur l'oxygène.

### III.2.1.2 Cas du $SiO_2$

L'effet de l'augmentation de la dose électronique sur les pics Auger du silicium ayant été clairement identifié à partir des deux doses électroniques les plus extrêmes, nous avons évalué sa variation à partir de l'ensemble des acquisitions réalisées (50 expériences qui correspondent à des doses électroniques croissantes entre  $E_1$  et  $E_{50}$ ). Nous représentons en Figure III-11 les énergies cinétiques  $E_c$  des pics Auger Si-LMM et Si-KLL pour les spectres dérivés de l'échantillon de  $SiO_2$  pour les cinquante expériences réalisées, en fonction de la dose électronique croissante.

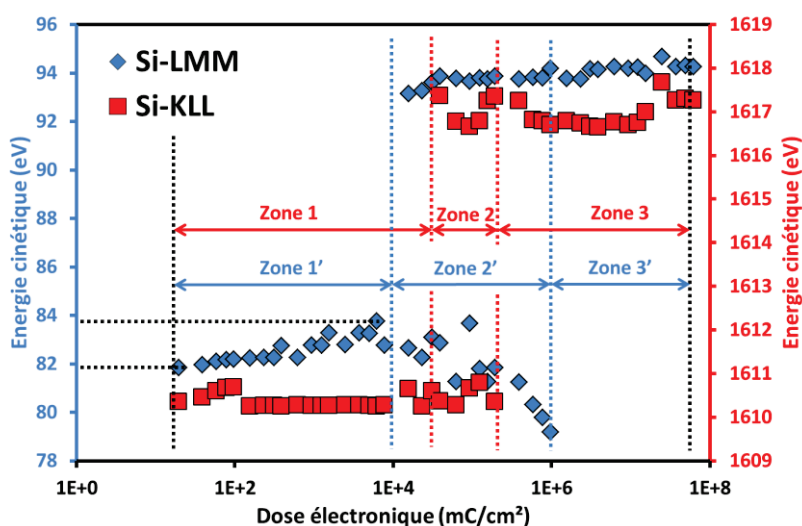


Figure III-11 : Valeurs d'énergie cinétique mesurées pour les pics Si-LMM (en bleu) et Si-KLL (en rouge) des 50 expériences en fonction de la dose électronique croissante pour le  $SiO_2$ . Les zones 1, 2 et 3 sont liées au pic Si-KLL et les zones 1', 2' et 3' sont liées au pic Si-LMM.

Dans la Figure III-11, nous pouvons noter que jusqu'à une dose électronique de  $7800 \text{ mC/cm}^2$  et de  $3,1\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$  respectivement pour les transitions Si-LMM et Si-KLL, les spectres ne sont caractérisées que par un seul pic représentatif de la forme oxydée du silicium (zone 1 et zone 1'). Dans ces zones, le pic Si-LMM subit un décalage progressif de son énergie cinétique de 81,8 eV à 83,7 eV. Le pic Si-KLL, quant à lui, ne subit aucune modification et son énergie cinétique reste constante autour de 1610,3 eV.

A partir de la dose de  $1,6\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$  (zone 2') pour le Si-LMM, un second pic caractéristique d'un sous-oxyde du silicium, apparaît à 94 eV. Ce deuxième pic à 1617,5 eV apparaît à une dose électronique légèrement plus élevée -  $3,9\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$  - (zone 2) pour le Si-KLL. Dans ces zones, les atomes de silicium ont donc deux environnements chimiques : totalement et partiellement oxydé. L'apparition du second pic pour le Si-LMM est effective avant l'apparition du second pic pour la transition Si-KLL car les électrons Auger caractéristiques de ces deux transitions correspondent à des profondeurs d'information différentes. Les électrons Si-LMM ont une énergie cinétique largement plus faible que celle des Si-KLL. Calculée à partir de QUASES et de l'équation TPP-2M, le libre parcours moyen inélastique ( $\lambda$ ) des électrons Auger Si-LMM et Si-KLL dans un matériau de  $\text{SiO}_2$  sont respectivement de 7,8 Å et 42,5 Å. La profondeur d'échappement des électrons correspond à  $\lambda \cos\theta$  et 95 % des électrons collectés proviennent d'une profondeur équivalente à  $3\lambda \cos\theta$ . Ainsi, à un angle de collection de  $\theta=0^\circ$ , les profondeurs d'échappements des électrons Auger Si-LMM et Si-KLL sont respectivement de 24 Å et 128 Å. Ainsi, les électrons Auger KLL permettent de sonder une profondeur plus importante des matériaux.

A partir de la dose  $3,9\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$ , la transition Si-KLL ne contient plus qu'un seul pic (zone 3) situé à une énergie cinétique d'environ 1617 eV, caractéristique du sous-oxyde de silicium. Pour la transition Si-LMM, c'est à partir de la dose électronique de  $1,6\text{E}+06 \text{ mC/cm}^2$  que la zone 3' commence, pour laquelle la transition n'est constituée que par un seul pic, situé à une énergie cinétique de 94,3 eV, correspondant au sous-oxyde du silicium.

Ainsi, nous avons pu observer que le changement de l'environnement chimique des atomes de silicium dans le  $\text{SiO}_2$  est progressif et passe par un état intermédiaire caractérisé par la détection simultanée des états totalement et partiellement oxydé.

D'un point de vue plus quantitatif, nous remarquons que les intensités pic-à-pic de chacun des deux pics de la transition Si-LMM évoluent inversement. En effet, l'intensité du pic initial (à faible dose) a tendance à diminuer alors que l'intensité du pic final (à plus forte dose) augmente lorsque la dose électronique est croissante. La Figure III-12 représente le pic Si-LMM pour quatre valeurs de dose électronique comprises dans la zone 2' de la Figure III-11.

Ce changement d'intensité progressif dans la zone 2' lorsque la dose électronique est croissante, suggère que le sous-oxyde créé par la sonde électronique est de plus en plus déficient en oxygène. Le changement inverse des intensités des deux pics correspondant à chacun des deux états chimique du silicium est donc caractéristique d'une modification progressive de la composition du sous-oxyde de silicium induit par l'augmentation de la dose électronique.

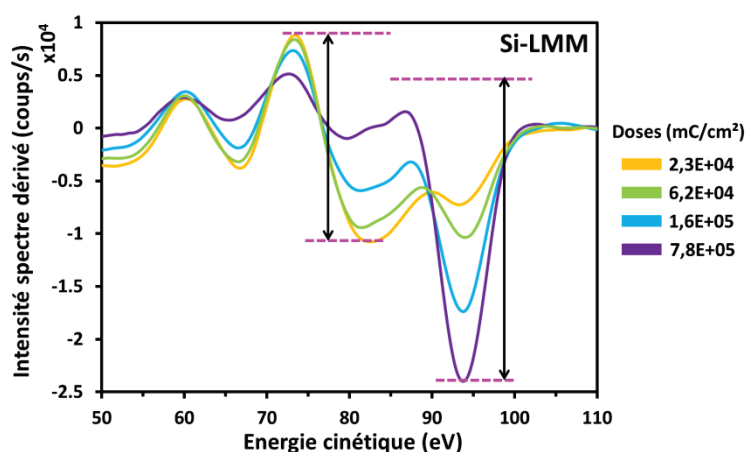


Figure III-12 : Pics Auger Si-LMM pour quatre valeurs de dose électronique comprises dans la zone 2' et qui représentent les deux pics caractéristiques des deux états chimiques du silicium du  $\text{SiO}_2$ .

### III.2.1.3 Cas du FTEOS

De la même manière que pour l'échantillon de  $\text{SiO}_2$ , nous représentons en Figure III-13, les énergies cinétiques des pics Si-LMM et Si-KLL des spectres dérivés de l'échantillon de FTEOS pour l'ensemble des expériences réalisées en fonction de la dose électronique croissante.

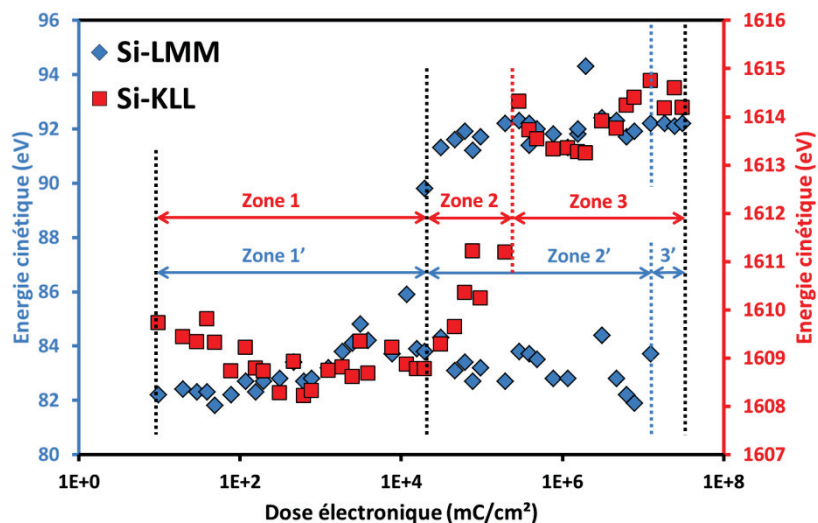


Figure III-13 : Valeurs d'énergie cinétique mesurées pour les pics Si-LMM (en bleu) et Si-KLL (en rouge) des 50 expériences en fonction de la dose électronique croissante pour le FTEOS. Les zones 1, 2 et 3 sont liées au pic Si-KLL et les zones 1', 2' et 3' sont liées au pic Si-LMM.



Pour le cas du FTEOS, nous observons trois principales zones décrivant la variation de l'énergie cinétique des pics Auger Si-LMM et Si-KLL. Les zones 1 et 1' s'étendent de la dose électronique initiale jusqu'à la valeur de  $3,1\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$ . Dans ces zones, nous observons que les deux transitions Si-LMM et Si-KLL ne sont constituées que par un seul pic. Le pic de la transition Si-KLL a une énergie cinétique moyenne de 1608,9 eV, et le pic Si-LMM a une énergie cinétique moyenne de 83 eV. Les valeurs d'énergie cinétique des deux transitions Auger confirment l'état d'oxydation maximal du silicium, comme discuté précédemment.

Dans la zone 2', à partir de  $3,1\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$  et jusqu'à  $1,2\text{E}+07 \text{ mC/cm}^2$ , la transition Si-LMM est caractérisée par la présence des deux pics (à 83 eV de moyenne pour le premier et à 92 eV pour le second) représentatifs des états oxydé et élémentaire du silicium. Dans la zone 2 (à partir de  $3,1\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$  à  $2,9\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$ ), les énergies cinétiques des pics Si-KLL subissent un décalage progressif de l'état totalement à partiellement oxydé lorsque la dose électronique augmente. Lorsque nous analysons plus précisément l'évolution du pic de la transition Si-KLL pour différentes doses électroniques (représenté dans la Figure III-14), nous observons qu'à partir de la dose de  $3,1\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$  (spectre vert), le minimum du pic de la transition Si-KLL est plus large. Ceci indique la présence des deux états chimiques (à 1609,7 eV et à 1614,2 eV), plus difficilement séparables car leurs énergies cinétiques sont assez proches. Pour la dose de  $6,2\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$  (courbe cyan), le pic présente un minimum à la même énergie cinétique que celui du pic à la dose initiale (courbe orange) qui correspond à l'état chimique initial. Pour cette dose, le pic semble refléter les deux états chimiques mais avec une plus grande contribution pour l'état initial. A l'inverse, à la dose de  $3,9\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$  (courbe bleu), le minimum du pic est situé à la même énergie cinétique que celui de la dose finale -  $3,1\text{E}+07 \text{ mC/cm}^2$  - (courbe noire) qui correspond à l'état chimique final. Pour la dose de  $3,9\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$ , le pic reflète les deux états chimiques mais avec une plus grande contribution pour l'état chimique final. A la dose électronique de  $4,7\text{E}+06 \text{ mC/cm}^2$  (courbe rouge), nous pouvons clairement observer que le minimum est situé à l'énergie cinétique de l'état final, mais présente également un épaulement situé à l'énergie cinétique de l'état chimique initial. Globalement, il est noté que le pic de la transition Si-KLL est dans cette zone constitué de pics liés aux deux états chimiques (totalement et partiellement oxydés), comme également clairement observé sur le pic de la transition Si-LMM.

Les troisièmes et dernières zones (zones 3 et 3') de la Figure III-13, commencent à partir de  $2,9\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$  et  $1,2\text{E}+07 \text{ mC/cm}^2$  respectivement pour Si-KLL et Si-LMM. Pour ces zones, les deux transitions Si-KLL et Si-LMM ne sont constituées que par un seul pic caractéristique d'un sous-oxyde du silicium, qui est sensiblement différent de celui observé dans le  $\text{SiO}_2$  (discuté en III.2.1.1).

Comme dans le cas de  $\text{SiO}_2$ , d'un point de vue plus quantitatif, nous remarquons que les intensités pic-à-pic de chacun des deux pics de la transition Si-LMM évoluent inversement. En effet, l'intensité du pic initial (à faible dose) a tendance à diminuer alors que l'intensité du pic final (à plus forte dose) augmente lorsque la dose électronique est croissante. La Figure III-15 représente le pic Si-LMM pour quatre valeurs de dose électronique comprises dans la zone 2' de la Figure III-13.



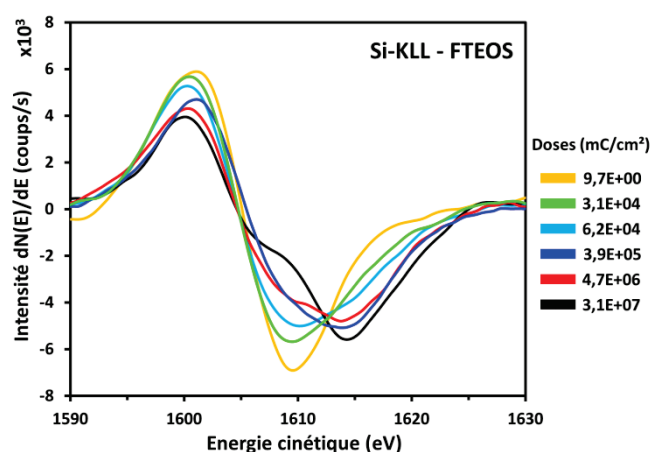


Figure III-14 : Pics Auger Si-KLL à différentes valeurs de dose électronique dans le FTEOS.

Ce changement d'intensité progressif dans la zone 2' lorsque la dose électronique est croissante, suggère que le sous-oxyde créé par la sonde électronique est de plus en plus déficient en oxygène et en fluor (même si les liaisons Si-F sont difficilement observables). Le changement inverse des intensités des deux pics correspondant à chacun des deux états chimique du silicium est donc caractéristique d'une modification progressive de la composition du sous-oxyde de silicium induit par l'augmentation de la dose électronique.

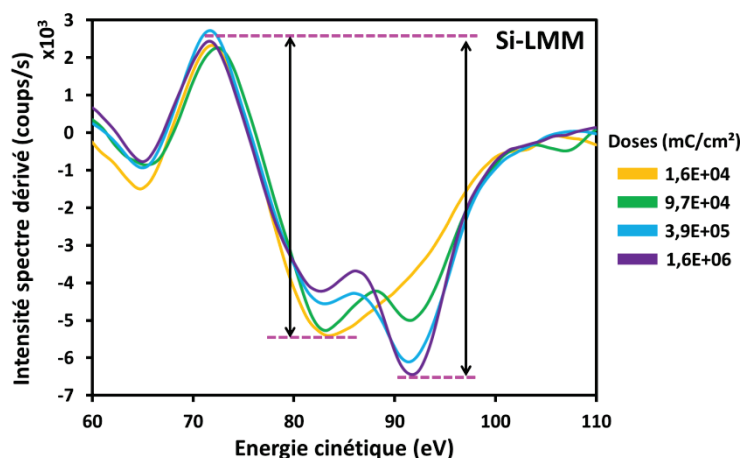


Figure III-15 : Pics Auger Si-LMM pour quatre valeurs de dose électronique comprises dans la zone 2' et qui représentent les deux pics caractéristiques des deux états chimiques du silicium du FTEOS.

Il reste cependant difficile de statuer sur la nature précise des sous-oxydes du silicium identifiés pour les deux matériaux  $\text{SiO}_2$  et FTEOS. Cependant, nous avons pu mettre en évidence (voir Tableau III-2, Tableau III-3 et Figure III-10) que les écarts en énergie cinétique entre ces deux sous-oxydes par rapport à l'état élémentaire du silicium sont différents, ce qui signifie que ces deux sous-oxydes sont de nature différentes.

Ainsi d'après les figures Figure III-11, Figure III-13 et Figure III-14, nous avons pu observer que l'augmentation de la dose électronique de la sonde analytique de l'AES a induit des changements dans l'environnement chimique du silicium dans les deux matériaux étudiés. Dans la suite, nous détaillons les observations correspondant aux variations d'intensité normalisée dues à l'augmentation de la dose électronique lors de l'analyse des matériaux étudiés.

### III.2.2 Diminution de l'intensité normalisée des pics Auger O-KLL et F-KLL

Dans les figures Figure III-5, Figure III-8 et Figure III-9, nous pouvons observer une diminution significative de l'intensité du pic Auger O-KLL du  $\text{SiO}_2$ , ainsi que des pics O-KLL et F-KLL du FTEOS, en fonction de la dose électronique croissante. Nous cherchons ci-dessous à mieux caractériser ces variations.

#### III.2.2.1 Cas du $\text{SiO}_2$

Précédemment, nous avons pu observer dans la Figure III-10, le changement d'environnement chimique du silicium provoqué par l'augmentation de la dose électronique à la surface du  $\text{SiO}_2$ . De manière cohérente, les analyses Auger sur la surface du  $\text{SiO}_2$  ont également révélé une importante diminution de l'intensité du pic Auger O-KLL au niveau des spectres dérivés et des spectres directs sans background, en fonction de la dose électronique croissante (Figure III-5).

Nous représentons en Figure III-16 les intensités pic-à-pic  $\{I(p. \text{ to } p.)\}$  normalisées des spectres dérivés, ainsi que les intensités  $N(E)$  normalisées des spectres directs sans background pour le pic Auger de l'oxygène O-KLL dans le cas du  $\text{SiO}_2$ , en fonction de la dose électronique croissante via les cinquante expériences réalisées.

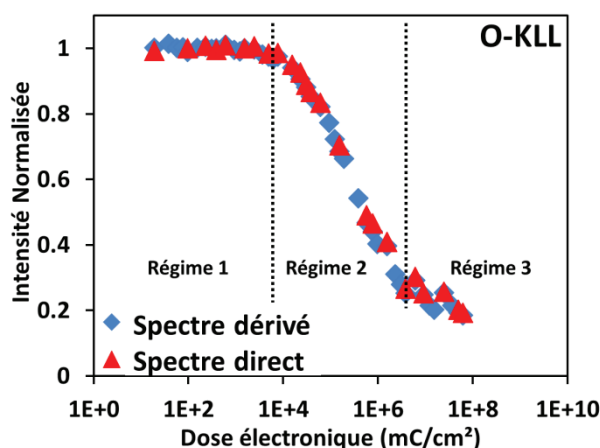


Figure III-16 : Intensités normalisées du pic Auger O-KLL du  $\text{SiO}_2$  en fonction de la dose électronique croissante (spectres dérivés et spectres directs sans background).

Nous remarquons dans la Figure III-16 que les profils de variation d'intensité en fonction de la dose électronique croissante sont identiques pour les spectres dérivés et les spectres directs sans background.

A partir de ce graphe, nous pouvons identifier trois principaux régimes de comportement du pic O-KLL sous faisceau électronique :

- Régime 1 : il correspond à un régime stable entre  $10 \text{ mC/cm}^2$  et  $7800 \text{ mC/cm}^2$ , pour lequel, il n'y a pas de diminution d'intensité normalisée du pic O-KLL ;
- Régime 2 : il correspond à un régime de décroissance compris entre  $1,6\text{E}+4 \text{ mC/cm}^2$  et  $2,3\text{E}+06 \text{ mC/cm}^2$ , pour lequel l'intensité diminue linéairement avec une pente de  $-0,26/\text{décade}$  ;
- Régime 3 : il correspond à un régime de décroissance plus faible que la décroissance du second régime à partir d'une dose de  $3,1\text{E}+06 \text{ mC/cm}^2$ . L'intensité du pic O-KLL diminue linéairement avec une pente plus douce ( $-0,04/\text{décade}$ ) que la pente observée pour le deuxième régime.

### III.2.2.2 Cas du FTEOS

De la même manière que pour la couche de  $\text{SiO}_2$ , nous représentons en Figure III-17, les intensités normalisées des pics Auger O-KLL et F-KLL des spectres dérivés et des spectres directs sans background obtenus pour la couche de FTEOS en fonction de la dose électronique croissante.

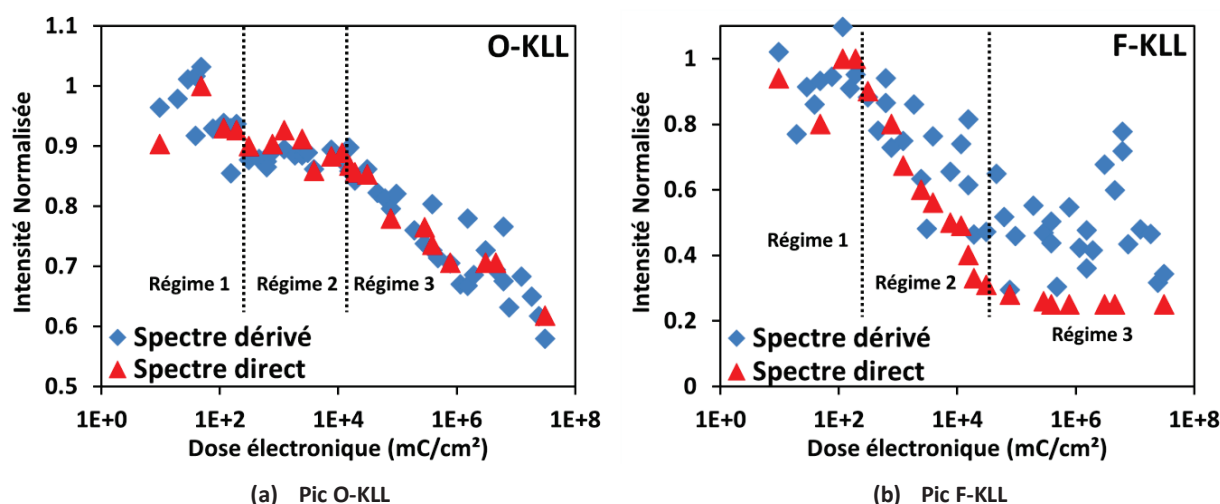


Figure III-17 : Intensités normalisées des pics Auger O-KLL et F-KLL du FTEOS en fonction de la dose électronique croissante (spectres dérivés et spectres directs sans background).

De manière similaire au cas du pic Auger de l'oxygène de la couche de  $\text{SiO}_2$ , la diminution des intensités normalisées des pics O-KLL, F-KLL est observée lorsque la dose électronique augmente. Cependant, nous pouvons observer que le pic O-KLL du FTEOS montre une variation différente de celle du pic O-KLL du  $\text{SiO}_2$  en fonction de la dose électronique.

Sur les deux graphes de la Figure III-17, il est à nouveau possible de visualiser trois principaux régimes :

- Régime 1 : il correspond à un régime stable pour les intensités normalisées du pic F-KLL qui sont constantes de la dose initiale de  $9,7 \text{ mC/cm}^2$  jusqu'à la dose de  $1,6\text{E}+02 \text{ mC/cm}^2$ . En revanche, les intensités normalisées du pic O-KLL subissent une légère diminution ( $-0,05$ ) pour des doses électroniques équivalentes ;

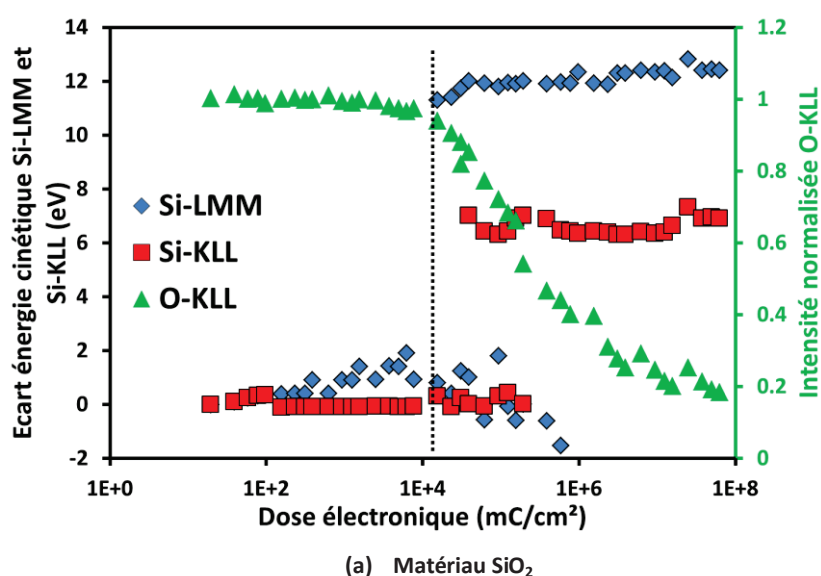
- Régime 2 : à partir de  $1,9\text{E}+02 \text{ mC/cm}^2$  et jusqu'à  $1,6\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$ , l'intensité normalisée du pic F-KLL diminue linéairement avec une pente de  $-0,1/\text{décade}$ . A l'inverse, les intensités normalisées du pic O-KLL sont stables jusqu'à la dose électronique de  $1,6\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$  ;
- Régime 3 : à partir de  $3,1\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$ , les intensités normalisées du pic O-KLL diminuent linéairement avec une pente de  $-0,07/\text{décade}$ . Dans ce troisième régime les intensités normalisées du pic F-KLL sont à nouveau constantes.

### III.2.3 Confrontation des deux observations

Nous allons maintenant confronter les conditions définies pour le changement de l'environnement chimique du silicium ainsi que pour la diminution des intensités normalisées des pics O-KLL et F-KLL suite à l'augmentation de la dose électronique de la sonde analytique de l'AES sur les matériaux de  $\text{SiO}_2$  et de FTEOS.

Dans ce contexte, dans la Figure III-18 nous représentons en fonction de la dose électronique croissante :

- les écarts d'énergies cinétiques  $\Delta E_c$  des pics Auger Si-LMM et Si-KLL par rapport à leur énergie cinétique initiale mesurée lors de l'expérience  $E_1$  ;
- les intensités normalisées  $I(p. \text{ to } p.)$  des pics O-KLL dans les spectres dérivés pour le cas du  $\text{SiO}_2$  (a) ainsi que celles des pics O-KLL et F-KLL pour le cas du FTEOS (b).



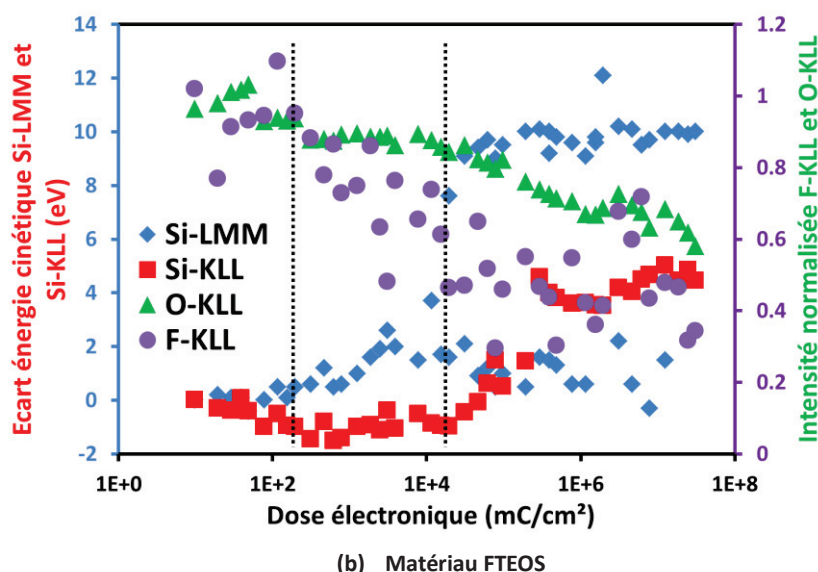


Figure III-18 : Ecarts d'énergies cinétiques  $\Delta E_c$  des pics Auger Si-LMM et Si-KLL par rapport à leur énergie cinétique initiale mesurée lors de l'expérience  $E_1$  et intensités normalisées  $I(p. \text{ to } p.)$  des pics O-KLL dans les spectres dérivés pour le cas du  $\text{SiO}_2$  (a) ainsi que celles des pics O-KLL et F-KLL pour le cas du FTEOS (b).

### III.2.3.1 Cas du $\text{SiO}_2$

Nous avons vu précédemment que l'augmentation de la dose électronique de la sonde analytique sur les matériaux de type  $\text{SiO}_2$  et FTEOS induisait des modifications de l'état chimique de la surface par la réduction du silicium et la diminution des intensités normalisées de l'oxygène et du fluor. Les graphes de la Figure III-18 permettent de mettre en évidence qu'il existe une dose électronique caractéristique dans chacun des matériaux à partir de laquelle les modifications chimiques commencent.

Nous pouvons observer que, dans le cas du  $\text{SiO}_2$  (Figure III-18 (a)), la diminution de l'intensité normalisée du pic O-KLL débute à  $1,6\text{E}+4$   $\text{mC/cm}^2$ , ce qui correspond, comme attendu, à la même dose électronique que celle qui a induit un changement de l'environnement chimique du silicium observé sur les pics Auger Si-LMM. Le changement chimique observé sur les pics Auger Si-KLL n'induit cependant aucune modification sur la diminution de l'intensité normalisée du pic O-KLL. Ainsi, la sonde électronique de l'AES induit une modification de la couche de  $\text{SiO}_2$  en un sous-oxyde de silicium de plus en plus déficient en oxygène, visible à la fois sur les pics Auger du silicium et également sur le pic Auger de l'oxygène.

### III.2.3.2 Cas du FTEOS

Dans le cas du FTEOS (Figure III-18 (b)), nous pouvons observer qu'il existe deux doses électroniques correspondant à des changements significatifs. Tout d'abord, pour la dose de  $1,9\text{E}+02$   $\text{mC/cm}^2$ , nous observons à la fois la diminution de l'intensité normalisée du pic de la transition F-KLL et un décalage du pic Si-LMM vers les plus hautes énergies cinétiques. Ensuite, pour la dose de  $3,1\text{E}+04$   $\text{mC/cm}^2$ , l'intensité normalisée du pic O-KLL commence à diminuer, et nous observons également l'apparition du second pic sur les pics Auger du silicium, caractéristique du changement d'environnement chimique du silicium.

Le FTEOS, même s'il a une structure chimique différente d'un dioxyde de silicium, subit globalement des modifications du même type lorsqu'il est soumis à une augmentation de la dose électronique de la sonde analytique de l'AES. Un premier changement lié à la diminution des intensités normalisées du fluor est tout d'abord visible et ceci est confirmé par le faible décalage de l'énergie cinétique du pic Si-LMM. Le second changement correspond à une importante diminution de l'intensité de l'oxygène qui est cette fois-ci significativement visible sur les spectres Auger du silicium (comportement identique à celui observé sur le SiO<sub>2</sub>).

### *III.2.3.3 Similitudes dans les deux matériaux*

Ainsi, pour les deux surfaces, il existe une dose électronique limite ou « de seuil » pour laquelle le bombardement électronique de la sonde induit une modification chimique observable à la surface du matériau, comme déjà suggéré par Pantano *et al* [18]. Le changement progressif de l'état chimique du silicium oxydé en un sous-oxyde est observé simultanément avec les diminutions des intensités normalisées de l'oxygène et également du fluor dans le cas du FTEOS. A partir de cette dose seuil, les conditions d'exposition du faisceau électronique sur la surface deviennent problématiques et induisent la modification chimique de la surface des matériaux (artefact).

La littérature permet d'identifier l'origine possible de cet artefact. Depuis de nombreuses années, des travaux ont en effet entrepris d'étudier le comportement de la surface de divers matériaux soumis à un intense faisceau électronique. Des modèles théoriques ont été développés pour décrire les interactions électron-matière et leurs impacts sur les matériaux. Le modèle qui correspond le plus à nos observations est celui de la désorption atomique stimulé par les électrons ou « Electron Stimulated Desorption » (ESD). Plus particulièrement, le modèle de désorption atomique stimulé par effet Auger ou « Auger Stimulated Desorption » (ASD), permet de décrire le processus de désorption atomique induit par les transitions électroniques Auger. Ce mécanisme de désorption atomique par ASD a été mis en avant en premier par Ishikawa [90], Menzel et Gomer [91], et Redhead [92] (modèle IMGR), puis par Knotek et Feibelman (modèle KF) [56]. A titre d'exemple, la désorption d'atomes d'oxygène a été notifiée lors de l'analyse Auger d'une couche de SiO<sub>2</sub> [93] [89]. La désorption du fluor au cours d'une analyse Auger d'une couche d'AlF<sub>3</sub>, a également été indiquée par Vergaraa *et al* [94].

Les configurations électroniques du fluor, de l'oxygène et du silicium sont changées lors de la formation des liaisons Si-O et Si-F. Ces deux liaisons sont considérées comme étant des liaisons ioniques du fait de la différence d'électronégativité importante entre les deux éléments. Le mécanisme de l'ASD expliqué par Knotek et Feibelman (modèle KF) [56] ne fonctionne que pour des éléments ionisés dans la configuration électronique du gaz noble le plus proche (Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>...). Le SiO<sub>2</sub> a une stœchiométrie appropriée pour être ionisé en Si<sup>4+</sup> et une différence d'électronégativité ( $\Delta\delta$ ) égale à 1,7. La liaison Si-F montre, quant à elle, une différence d'électronégativité de 2,2.  $\Delta\delta=1,7$  est la valeur minimum pour qu'une décomposition puisse se produire [56]. D'après Knotek et Feibelman, l'oxygène et le fluor sont donc des éléments susceptibles d'être désorbés d'une couche.

Dans le cas du FTEOS, lors d'une analyse Auger, le fluor et l'oxygène sont les deux éléments susceptibles d'être désorbés. Le modèle KF propose une explication simplifiée pour l'ASD pour les composés comme le  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{V}_2\text{O}_5$ , le  $\text{SiO}_2$  et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En suivant ce modèle, nous allons essayer d'expliquer la désorption des atomes de fluor de la même manière que celle des atomes d'oxygène pour le FTEOS (Figure III-19). Le silicium étant complètement ionisé en  $\text{Si}^{4+}$ , le dernier niveau électronique contenant des électrons est constitué des niveaux  $L_{2,3}$  (bande de valence). Le fluor et l'oxygène ont donc chacun un électron de plus dans leur bande de Valence ( $\text{F}^-$  et  $\text{O}^-$ ).

Les électrons du faisceau électronique incident vont induire l'émission d'un électron depuis la bande de valence. Le trou ainsi provoqué va induire une transition Auger appelée « interatomique », impliquant les électrons des atomes voisins du silicium (fluor et oxygène). Lors de la transition Auger, chaque élément va perdre deux électrons devenant ainsi des cations  $\text{F}^+$  et  $\text{O}^0$  ou  $\text{O}^+$ . Le potentiel de Madelung, initialement attractif, devient alors répulsif. Les cations  $\text{F}^+$  et  $\text{O}^+$  sont alors éjectés de la couche par « explosion Coulombienne » [56]. Si les électrons incidents créent un trou sur le niveau  $2s$  ( $L_1$ ) du fluor ou de l'oxygène, la transition Auger qui en découle sera intra-atomique et conduira au même résultat.

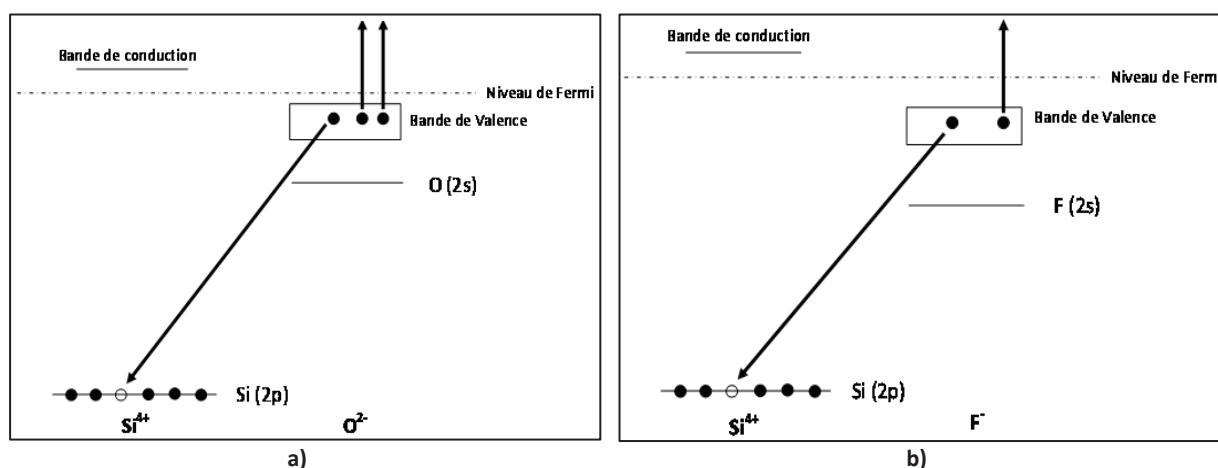


Figure III-19 : Transitions Auger interatomique d'après le modèle KF [56] : a) : Pour la liaison Si-O ; b) : Pour la liaison Si-F.

Le modèle KF appliqué au cas des matériaux  $\text{SiO}_2$  et FTEOS a donc permis d'identifier l'origine théorique des observations sur les pics des transitions Si-LMM, Si-KLL, O-KLL et F-KLL, détectées à partir d'une dose électronique seuil. Dans le cas du  $\text{SiO}_2$ , le phénomène d'ASD a été observé pour une dose électronique seuil de  $1,6\text{E}+4 \text{ mC/cm}^2$  qui correspond à une taille d'analyse de  $10 \times 11,5 \mu\text{m}^2$  avec un temps d'acquisition de 30 minutes. Dans le cas du FTEOS, il existe deux doses électroniques seuils qui induisent l'ASD. A partir de la dose électronique seuil de  $1,9\text{E}+02 \text{ mC/cm}^2$ , qui correspond à une taille d'analyse de  $100 \times 115 \mu\text{m}^2$  et à un temps d'acquisition de 75 minutes, la désorption des atomes de fluor est détectée. La désorption des atomes d'oxygène est détectée quant à elle à partir de la dose électronique seuil de  $3,1\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$  qui correspond à une taille d'analyse de  $5 \times 5,8 \mu\text{m}^2$  et à un temps d'acquisition de 30 minutes.



La dose électronique étant inversement proportionnelle à la surface analysée, l'augmentation de la dose correspond de fait à une forte diminution de l'aire d'analyse. D'après les discussions précédentes, nous pouvons alors dire que plus l'aire la surface analysée diminue, plus la sonde électronique de l'équipement analytique induira des changements chimiques importants à la surface des matériaux comme le  $\text{SiO}_2$  et le FTEOS.

Dans le cadre de cette étude, la technique AES a été sélectionnée pour analyser la surface de matériaux utilisés comme IMD et qui sont intégrés dans les puces microélectroniques de très faibles dimensions. Toutefois, nous avons pu noter que la diminution de la surface analysée de  $200 \times 231 \mu\text{m}^2$  jusqu'à  $250 \times 290 \text{ nm}^2$  a induit une augmentation de la dose électronique de la sonde analytique telle que des changements chimiques importants ont été détectés à la surface des matériaux étudiés. La désorption des atomes de fluor et d'oxygène a été détectée dès l'utilisation d'aires d'analyse qui restent importantes ( $100 \times 115 \mu\text{m}^2$  pour le fluor,  $10 \times 11,5 \mu\text{m}^2$  et  $5 \times 5,8 \mu\text{m}^2$  pour l'oxygène respectivement pour le  $\text{SiO}_2$  et le FTEOS), par rapport aux dimensions des matériaux intégrés dans les puces microélectroniques (environ 500 nm d'épaisseur en vue en coupe transversale). Il semble alors très difficile de déterminer directement par AES la composition chimique de la surface d'un dispositif de très faibles dimensions. La technique d'analyse elle-même va changer la structure chimique de la surface que nous souhaitons caractériser.

Afin de minimiser ces impacts, il est important de définir des conditions analytiques initiales qui permettent de réduire le plus possible la dose électronique de la sonde. A partir de l'expression de la dose électronique décrite dans la partie I.2.2.1.a et des résultats présentés précédemment, nous pouvons noter qu'en réduisant au maximum l'intensité du faisceau électronique, il est possible de faire diminuer la dose. Le temps d'acquisition est également un paramètre qui peut permettre de minimiser la dose électronique. De brefs temps d'acquisitions seront à privilégier pour impacter le moins longtemps la structure chimique des matériaux. Cependant, un compromis dans le choix de l'intensité du faisceau électronique et du temps de l'acquisition est à respecter afin d'avoir un rapport signal sur bruit assez élevé pour l'identification des éléments chimiques dans le spectre Auger. De la même manière, le balayage de la surface par la sonde analytique sera à favoriser et non un pointé unique qui engendre une densité de courant surfacique importante et donc une dose électronique très élevée. En fonction des dimensions du matériau à analyser, il sera préférable de choisir une taille d'analyse la plus élevée possible.



### III.3 Analyses complémentaires par XPS

L'étude de l'effet de l'augmentation de la dose électronique de la sonde AES sur les spectres AES a permis d'observer un changement chimique localisé en extrême surface des matériaux à faibles constantes diélectriques ( $\text{SiO}_2$  et FTEOS). Pour certaines doses électroniques, dénommées « doses électroniques seuils », les modifications observées ont pu être décrites via le modèle théorique de l'ESD dans les deux matériaux, correspondant à la désorption des atomes d'oxygène et de fluor. Ces doses seuils ne sont pas identiques d'un matériau à l'autre ainsi que les modifications chimiques observées. Il apparaît dès lors judicieux d'approfondir l'étude de ces différences en mettant en œuvre une approche multitechnique. En effet, la technique XPS donne des informations a priori plus précises et directes sur les états chimiques puisque le signal détecté est lié à l'énergie caractéristique d'un seul niveau électronique (I.2.2.2.b). De plus, la valeur de l'énergie cinétique du signal  $\text{Si}2p$  sera différente de celle des électrons Auger et devrait permettre de compléter la discussion sur l'influence de ce paramètre. Aussi dans la suite, nous présentons une méthodologie mise en place pour caractériser par XPS les modifications chimiques liées à l'augmentation de la dose électronique de la sonde AES puis les résultats obtenus. Cette étude complémentaire a été directement mise en œuvre sur le FTEOS qui est le matériau d'intérêt de cette partie du travail de thèse.

#### III.3.1 Rapport signal sur bruit des analyses XPS

Afin de caractériser par XPS l'effet de l'augmentation de la dose électronique de la sonde AES, il est nécessaire d'être dans des conditions expérimentales permettant l'observation de cet effet de manière significative. Les conditions qui ont mené à l'ESD du fluor et de l'oxygène étaient caractérisées par une aire de bombardement électronique de respectivement  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  et  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Or, l'équipement XPS dont nous disposons (présenté en II.2.1.2) ne permet d'atteindre que des aires d'analyse de  $15 \mu\text{m}$  de diamètre minimum avec toutefois un rapport signal sur bruit assez limité dans ces conditions. Il nous a fallu trouver un bon compromis entre les conditions d'analyse des deux techniques afin (i) de diminuer l'aire d'analyse en XPS tout en conservant un bon rapport signal sur bruit et (ii) d'ajuster les conditions expérimentales en AES pour correspondre à la taille d'analyse en XPS tout en permettant l'observation de l'effet d'augmentation de la dose électronique de manière significative.

Les conditions expérimentales des analyses pour déterminer la taille de sonde et la sensibilité adaptées sont décrites dans la partie II.3.1.2.b. Toutefois, les spectres XPS acquis pour une sonde virtuelle de  $15 \mu\text{m}$  de diamètre ne sont ni décrits ni représentés, car dans ces conditions d'analyses, le pic  $\text{F}1s$  est complètement noyé dans le bruit de la mesure.

La Figure III-20 présente les pics de photoélectrons  $\text{O}1s$ ,  $\text{F}1s$ ,  $\text{C}1s$  et  $\text{Si}2p$  détectés en surface du FTEOS pour différentes aires et différents temps d'analyse XPS. L'étalonnage des pics a été réalisé sur le pic du carbone  $\text{C}1s$  à 285 eV qui correspond à la composante chimique C-C/ C-H.

Les spectres de la Figure III-20 révèlent une diminution du rapport signal sur bruit lorsque les dimensions de la sonde virtuelle diminuent. Cependant, pour l'expérience  $\varnothing 27\mu\text{m}_2$ , nous pouvons voir que l'augmentation du « Dwell time » ainsi que du nombre de scans de l'analyseur a permis de réduire le bruit, et ainsi d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit. C'est donc dans les conditions expérimentales de l'expérience test «  $\varnothing 27\mu\text{m}_2$  » que les analyses XPS ont été réalisées pour l'étude complémentarité de l'effet de l'augmentation de la dose électronique de la sonde AES sur le FTEOS.

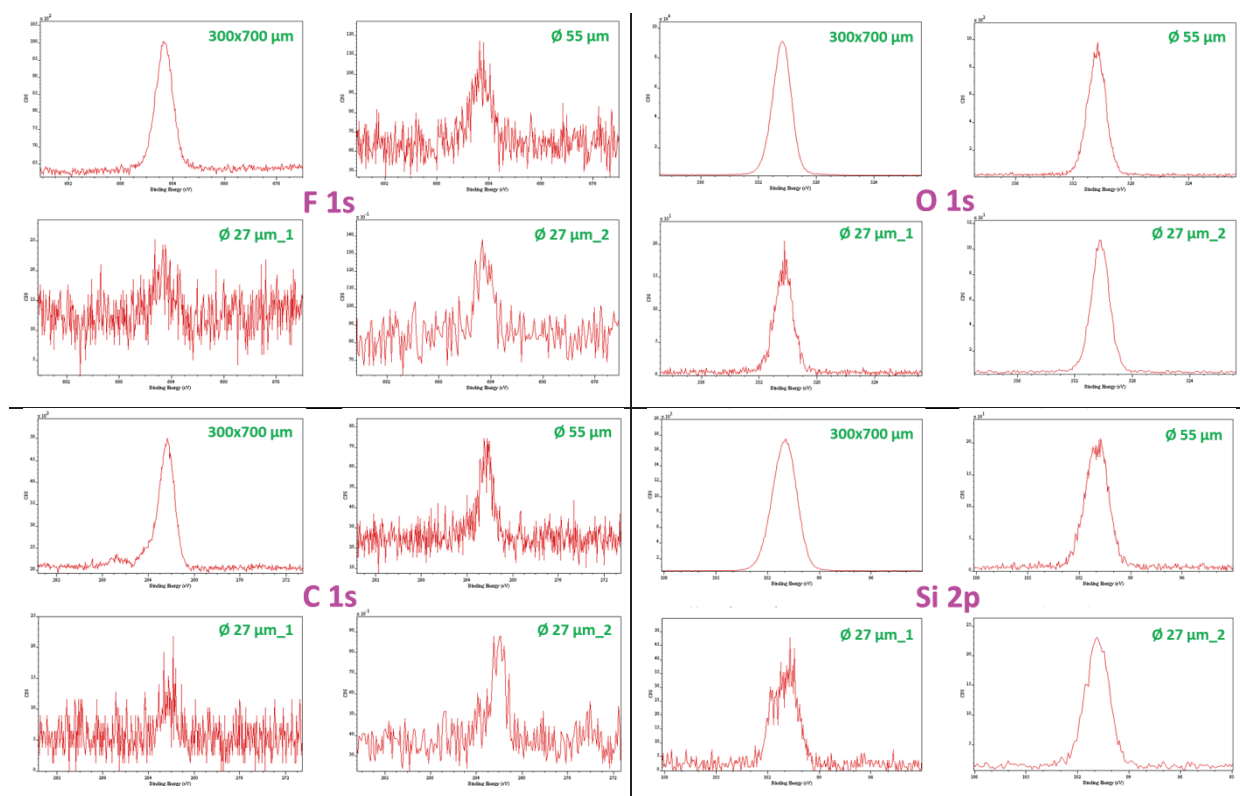


Figure III-20 : Illustration de la variation du rapport signal sur bruit obtenu pour les pics de photoélectrons F1s, O1s, C1s et Si2p du FTEOS via le changement de l'aire d'analyse, du Dwell time et de l'augmentation du temps d'analyse en XPS (conditions détaillées en II.3.1.2.b)

### III.3.2 Adaptation des aires d'analyse en XPS et de bombardement électronique par la sonde AES

Les dimensions des aires d'analyse XPS et de bombardement électronique par la sonde AES doivent être rendues compatibles. En effet, les aires de bombardement électronique par la sonde AES doivent être au maximum de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  pour induire l'ESD de l'oxygène. Nous souhaitons alors nous placer dans des conditions pour lesquelles la sonde AES induit suffisamment de modifications chimiques impliquant les atomes d'oxygène. Pour une aire d'analyse de cette dimension les atomes de fluor ont déjà subi une forte ESD (voir III.2.2.2). Nous aurions également pu choisir une aire d'analyse adaptée pour étudier les premiers effets du fluor, cependant nous avons vu précédemment (III.2.3.2) que l'ESD du fluor n'induit que très peu de changement significatif sur les états chimiques du silicium.

Les conditions de bombardement par la sonde AES mises en œuvre sont détaillées dans la partie II.3.1.2.a et correspondent à une aire de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  afin d'avoir une dose électronique de  $9 \times 10^5 \text{ mC/cm}^2$  qui est suffisante pour induire un changement significatif de la forme des pics Auger (voir III.2.2.2). Par ailleurs, comme indiqué ci-dessus, nous avons choisi d'utiliser une sonde virtuelle de  $27 \mu\text{m}$  de diamètre en XPS afin de garder un excellent rapport signal sur bruit (Figure III-20). Pour alors rendre possible l'utilisation conjointe des deux techniques, nous avons choisi de réaliser 256 analyses Auger de 30 minutes chacune sur des aires de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  contiguës afin d'avoir une aire totale de bombardement électronique de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ , comme représenté en Figure III-21. Chacune des aires d'analyse de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  sont espacées entre elles de  $500 \text{ nm}$  afin d'éviter d'être superposées en cas d'une dérive des positions initiales. En effet, au cours de la longue durée de bombardement électronique sur l'aire totale (approximativement de 128 heures), de légers décalages en position peuvent être observés.

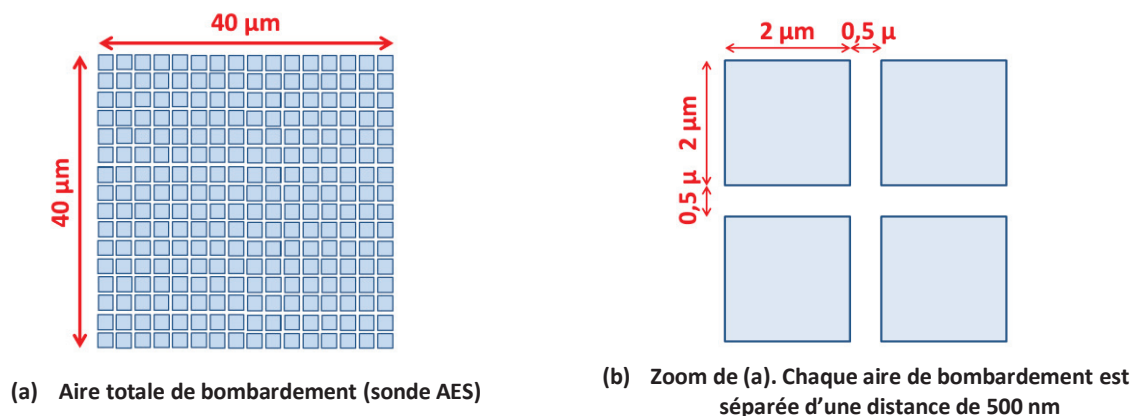


Figure III-21 : Descriptif des aires de bombardement via la sonde AES pour couvrir une aire totale correspondant à l'aire d'analyse sélectionnée pour l'analyse XPS sur notre appareillage (sonde de  $27 \mu\text{m}$ ).

Ainsi dans ces conditions d'analyses en AES, la taille de sonde en XPS sera adaptée pour caractériser les changements chimiques induits par la sonde Auger.

### III.3.3 Superposition de l'analyse XPS et de l'aire bombardée par la sonde AES

Afin de faciliter la superposition de l'analyse XPS et de l'aire bombardée par la sonde AES, nous avons mis en œuvre une localisation des zones via des dépôts FIB (Focused Ion Beam).

#### III.3.3.1 Dépôts FIB

Trois plots de platine ont été déposés par FIB. Ces plots ont été positionnés sur la surface de manière à former un axe de repérage afin de réaliser les bombardements AES et analyses XPS au centre de cet axe. Afin d'éviter un maximum de contamination de la surface lors du dépôt, les plots ont été séparés par une distance de  $200 \mu\text{m}$  de la zone choisie pour les bombardements AES et analyses XPS.

Ces plots ont théoriquement une forme parallélépipédique de côté de 10  $\mu\text{m}$  et une hauteur de 1  $\mu\text{m}$ . Cependant, les conditions de dépôt utilisées ont davantage mené à une base plus large (côté de 40  $\mu\text{m}$ ) comme le révèlent les images réalisées avec un profilomètre 3D optique représentées dans la Figure III-22.

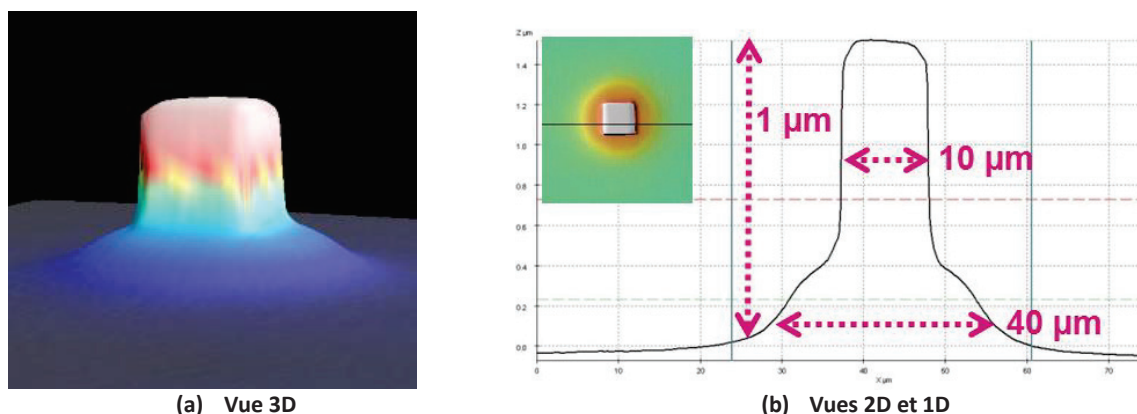


Figure III-22 : Images obtenues par profilométrie optique d'un des plots de platine déposés par FIB sur la surface du FTEOS

### III.3.3.2 Observation des plots

L'observation des plots au niveau de l'appareillage AES a été réalisée à partir d'images en électrons secondaires (Figure III-23.(a)). Au niveau de l'appareillage XPS, le repérage des plots a été réalisé à partir de cartographies chimiques sur le pic de photoélectrons du platine Pt 4f (Figure III-23.(b)).

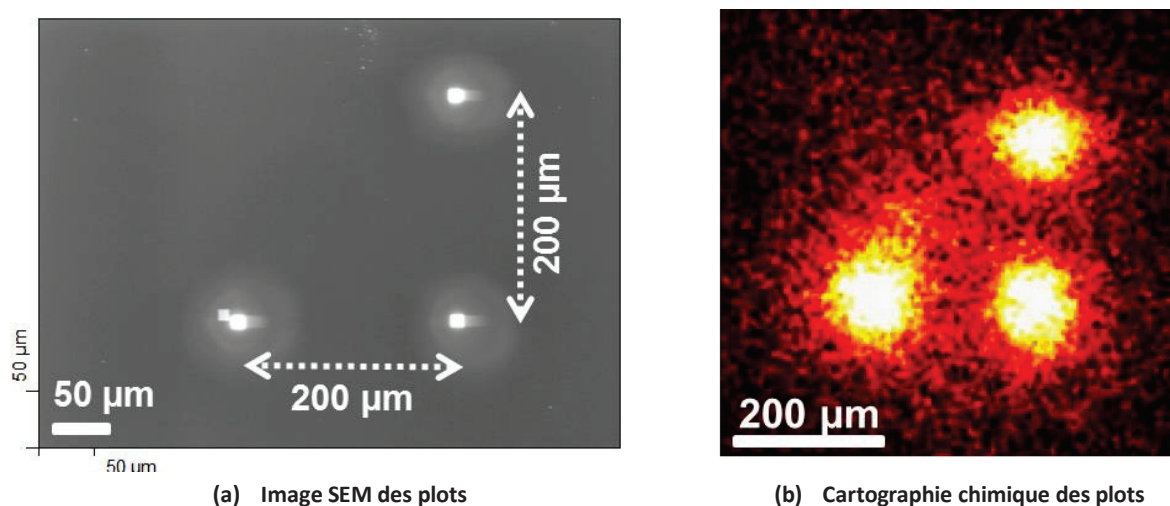


Figure III-23 : Image SEM (appareillage AES) et cartographie chimique Pt 4f (appareillage XPS) de manière à repérer les plots de platine déposés par FIB

Nous observons des similitudes entre l'image acquise en électrons secondaires au niveau de l'appareillage AES et sur la cartographie chimique Pt 4f acquise en XPS. A noter que, comme discuté ci-dessus, les plots sont entourés par une auréole qui est représentative de l'extension de la base qui est plus large que les plots, ce qui a mené à des difficultés pour identifier clairement le centre des plots.

### III.3.4 Protocole expérimental mis en œuvre

Le protocole expérimental mis en œuvre afin de réaliser l'étude complémentaire en XPS se décompose donc en trois principales étapes (Figure III-24) :

- Etape N°1 : après la cartographie chimique Pt 4f permettant le repérage des plots par XPS, une analyse XPS a été réalisée au centre de la zone repérée afin de déterminer la composition chimique initiale de cette zone. Le centre de la sonde virtuelle de 27  $\mu\text{m}$  de diamètre a donc été positionné au centre de la zone repérée par les trois plots de platine ;
- Etape N°2 : un bombardement électronique via la sonde AES a été mis en œuvre selon les conditions expérimentales déterminées précédemment (II.3.1.2.a et III.3.2). Les 256 bombardements de 30 minutes sur des aires de analyses de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  ont été réalisés afin d'avoir une aire totale de bombardement de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ , dont le centre était au plus proche du centre de l'analyse XPS initiale (étape N°1). A noter que des spectres AES ont également été acquis durant ces bombardements ;
- Etape N°3 : une analyse XPS a été réalisée à la fin des bombardements, centrée sur les deux analyses précédentes grâce à nouveau au recours à la cartographie chimique Pt 4f, afin de permettre de révéler par XPS l'effet de l'augmentation de la dose électronique de la sonde AES.

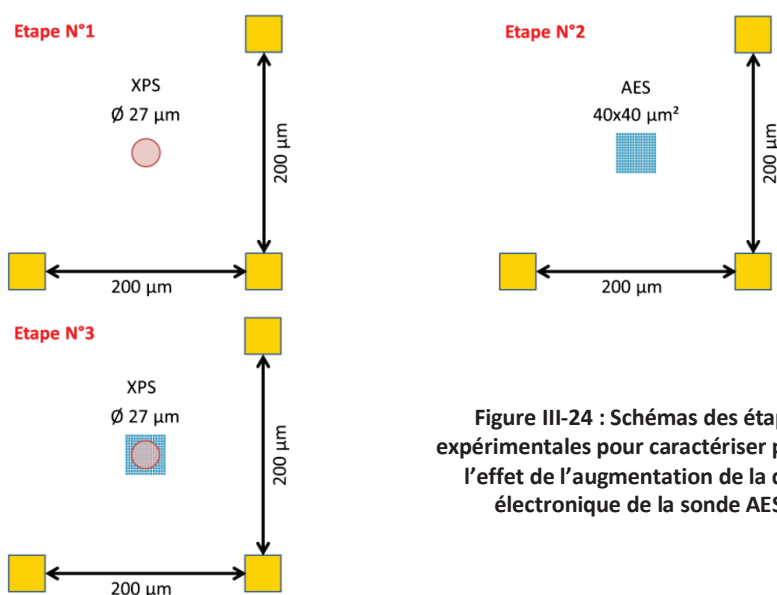


Figure III-24 : Schémas des étapes expérimentales pour caractériser par XPS l'effet de l'augmentation de la dose électronique de la sonde AES.

### III.3.5 Résultats expérimentaux et discussion

Dans cette partie, nous présentons, dans un premier temps, les résultats des acquisitions Auger de l'étape N°2 du protocole expérimental défini précédemment. Ensuite, les spectres XPS des étapes N°1 et N°3 de ce protocole expérimental seront comparés, afin de caractériser par XPS les différences induites par la sonde électronique sur le FTEOS.

#### *III.3.5.1 Spectres AES acquis lors du bombardement par la sonde électronique*

La durée totale du bombardement électronique tel que mis en œuvre selon le protocole décrit en Figure III-21 est de plus de 158 heures. Nous avons été confrontés, au cours des différents bombardements, à de nombreuses défaillances du logiciel d'acquisition car l'équipement n'avait jamais été testé sur des acquisitions aussi longues. L'acquisition d'un très grand nombre de spectres toutes les 15 minutes a notamment provoqué une saturation de la mémoire, arrêtant instantanément le bombardement électronique. Le bombardement électronique a été relancé de nombreuses fois manuellement, afin de couvrir l'ensemble des 256 aires prévues.

Sur l'image SEM acquise à un angle de 30° (Figure III-25), nous pouvons observer l'impact des bombardements électroniques sur la zone définie par les plots de repérage. Des discontinuités sont visibles au niveau des aires d'analyses. Ces discontinuités sont caractéristiques d'un arrêt ponctuel du faisceau électronique et d'un repositionnement manuel pour continuer les bombardements. Les zones relancées manuellement ont donc de fait été séparées par des zones n'ayant pas subi de bombardement électronique. Ainsi, l'aire totale définie n'a pas entièrement subi de bombardement électronique.

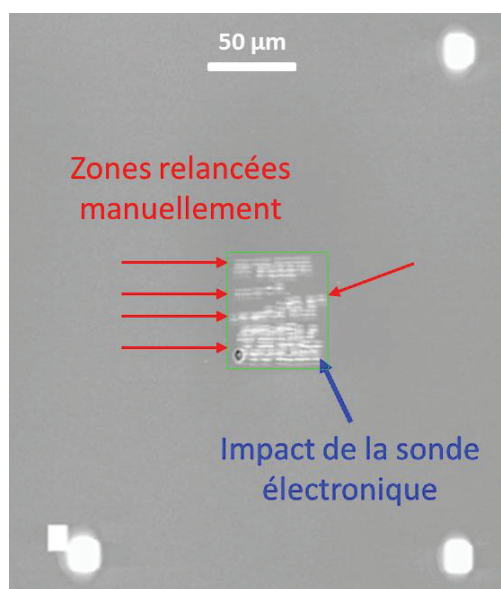


Figure III-25 : Image SEM sur la zone étudiée après les 256 bombardements de 30 minutes sur des aires de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$



Le spectre XPS acquis initialement (étape N°1) sur la zone d'intérêt ainsi que les premiers spectres AES (étape N°2) ont révélé une très forte contamination carbonée, masquant très significativement les autres éléments. Ainsi pour réaliser les acquisitions sur une surface moins contaminée, nous avons choisi de mettre en œuvre un nettoyage de la surface avant la première étape du protocole expérimental décrit précédemment (III.3.4). Ce nettoyage a été réalisé avec le canon ionique ( $\text{Ar}^+$ ) de l'appareillage XPS.

Chacun des bombardements électroniques ayant également permis d'obtenir un spectre AES, nous avons analysé les spectres directs sans background pour quatre des 256 bombardements et nous les avons choisis dans des zones suffisamment séparées. Nous avons alors étudié les lineshapes et les positions en énergie des pics Auger Si-LMM et O-KLL des spectres Auger directs sans background. Les pics Si-KLL et F-KLL des spectres Auger directs sans background sont fournis en Annexe 4.

Les pics Auger Si-LMM détectés dans les spectres AES directs sans backgrounds des quatre zones choisies sont représentés en Figure III-26. Il est proposé de comparer les spectres acquis après 15 min (en rouge) et après 30 min (en bleu) qui correspondent respectivement à des doses électronique de  $4,5\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$  et de  $9\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$ , pour observer les changements induits par la sonde à la surface du matériau.

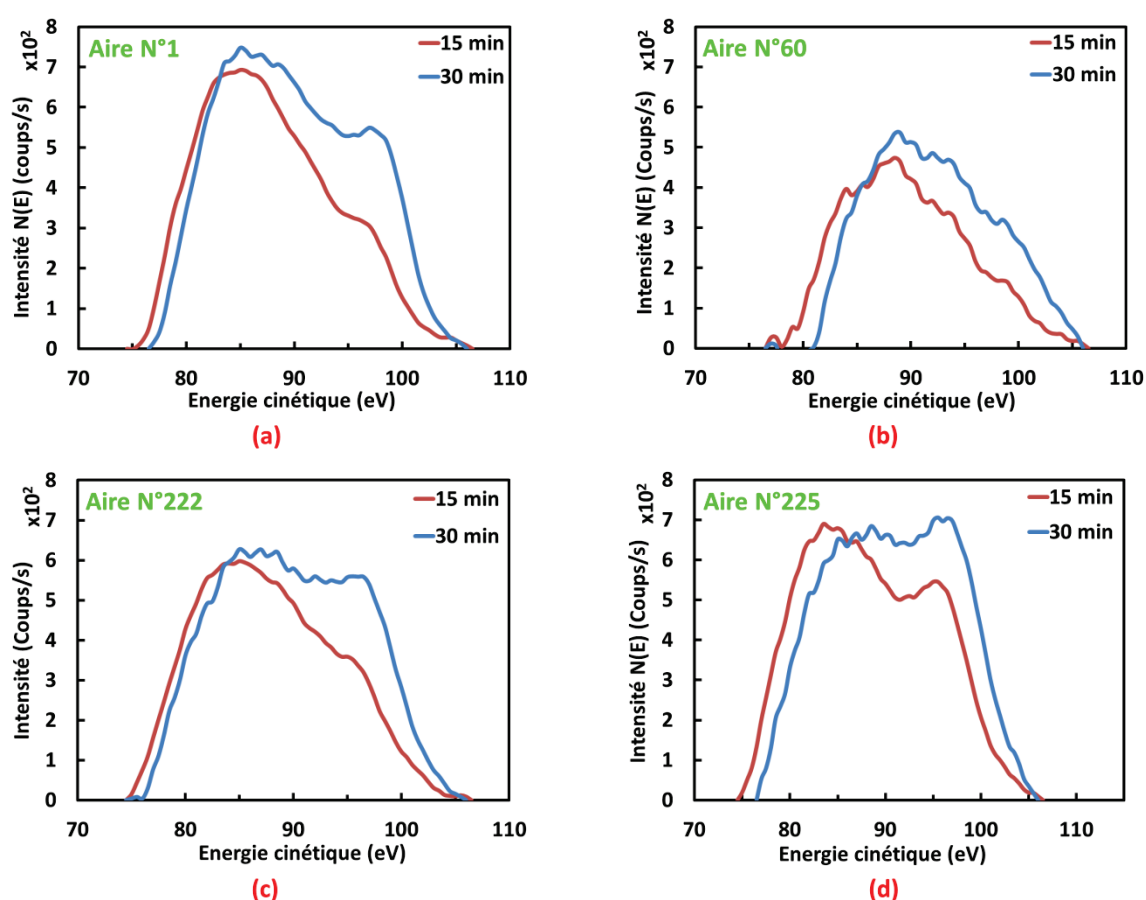


Figure III-26 : Pics Auger Si-LMM détectés dans les spectres AES directs sans background pour quatre zones bombardées par la sonde AES après 15 et 30 minutes de bombardement électronique de doses électroniques respectives de  $4,5\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$  et de  $9\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$ .

Dans les graphes (a), (c) et (d) de la Figure III-26, le changement de lineshape et le décalage en énergie cinétique du pic de silicium Si-LMM du FTEOS sont observables. Le changement entre 15 et 30 minutes de bombardement met en évidence le changement de l'environnement chimique du silicium en surface dans les zones bombardées. Il est attendu d'observer de tels résultats car les doses électroniques de ces acquisitions avec des durées de bombardement électronique de 15 et 30 minutes (respectivement de  $4,5\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$  et de  $9\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$ ) sont supérieures aux doses électroniques seuils d'ESD du fluor et d'oxygène dans le FTEOS (respectivement de  $1,9\text{E}+02 \text{ mC/cm}^2$  et de  $3,1\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$ ).

L'évolution du pic Si-LMM entre 15 et 30 minutes dans l'aire N°60 du graphe (b) de la Figure III-26 est différente des trois autres cas. En effet, le changement de l'environnement chimique y est moins perceptible. Cela a pu être provoqué par un bombardement électronique moins long que prévu lors d'un arrêt inattendu de l'acquisition en cas d'une saturation de la mémoire du logiciel d'acquisition. A noter que les pics Auger Si-KLL (voir Annexe 4) permettent également de visualiser un changement de forme et un décalage en énergie cinétique.

L'ESD peut également être observée via les pics de l'oxygène O-KLL et du fluor F-KLL, et d'après les discussions de la partie III.2.2.2, l'augmentation de la durée d'analyse de 15 à 30 minutes est suffisante pour induire une baisse des intensités  $N(E)$  des spectres directs sans background. Nous représentons dans la Figure III-27, les pics O-KLL détectés dans les spectres directs sans backgrounds Auger obtenus dans les quatre zones de bombardement électronique, à nouveau entre 15 et 30 minutes de bombardement.

Une légère diminution d'intensité du pic O-KLL est visible sur les graphes (a), (c) et (d) de la Figure III-27 pour la variation entre 15 et 30 minutes de bombardement électronique. Les spectres directs sans background des pics Auger O-KLL des graphes (a), (c) et (d) de la Figure III-27 à un temps de bombardement de 15 minutes sont donc déjà significatifs du phénomène d'ESD de l'oxygène à la surface du FTEOS. La durée de bombardement de 30 minutes permet donc d'induire à la surface du FTEOS un changement chimique plus important pour être caractérisé plus facilement par XPS. Dans ce cas, nous ne pouvons pas représenter les intensités normalisées et les comparer à celles de la Figure III-17 car aucune acquisition Auger n'est réalisée dans ces conditions expérimentales (intensité du faisceau incident de 20 nA comparé à 5 nA dans l'étude précédente) à une dose électronique inférieure à la dose électronique seuil d'ESD de l'oxygène dans le FTEOS ( $3,1\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$ ).

Comme pour le pic Si-LMM, pour lequel le changement de lineshape du pic n'était pas visible, le pic O-KLL du spectre de l'aire d'analyse N°60, montre très peu de variation (cf. figure III-24.b), confirmant que, sur cette aire de bombardement, la dose électronique accumulée est restée plus faible que dans les trois autres cas. Pour le pic F-KLL, il a été plus difficile d'observer ces changements, car dans ces conditions analytiques, l'intensité du pic est faible comparé au bruit de la mesure.



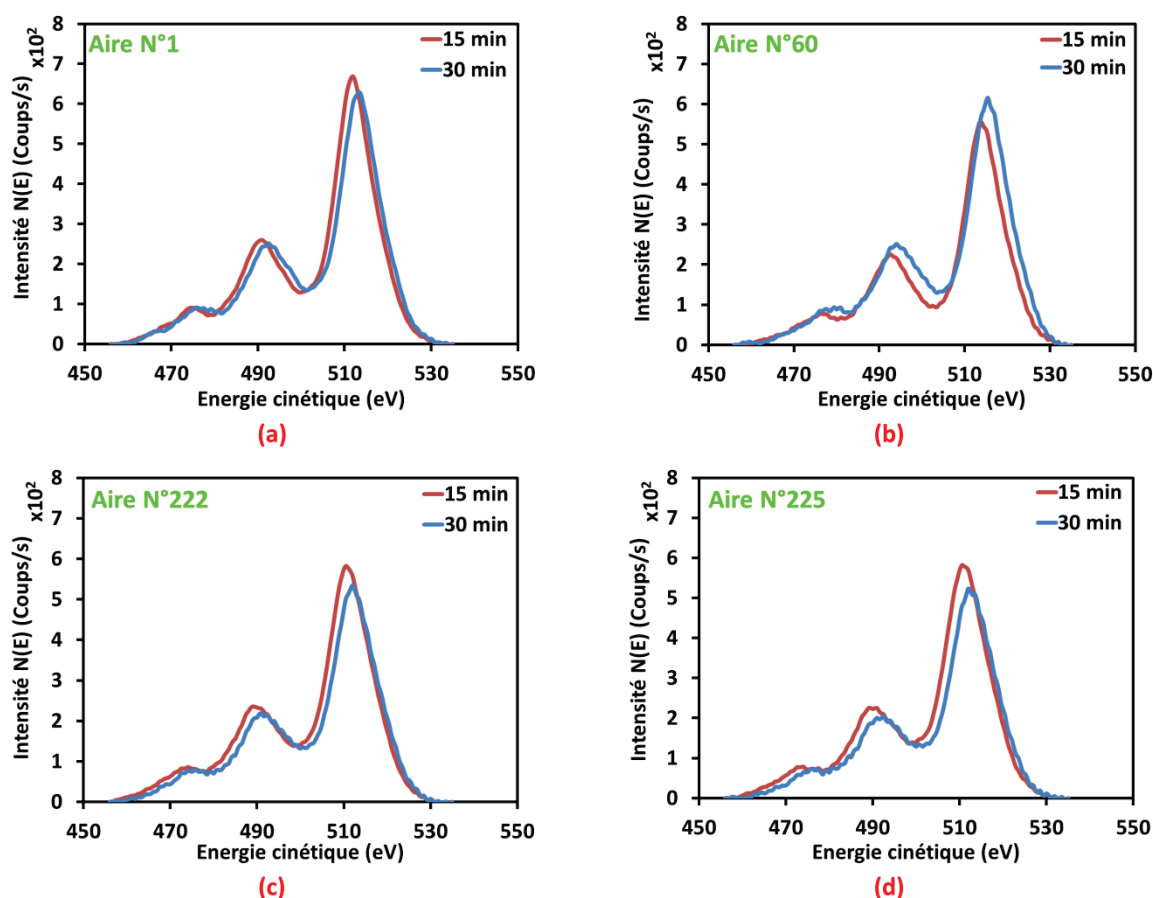


Figure III-27 : Pics Auger O-KLL détectés dans les spectres AES directs sans background pour quatre zones bombardées par la sonde AES après 15 et 30 minutes de bombardement électronique de doses électroniques respectives de  $4,5E+05$   $\text{mC}/\text{cm}^2$  et de  $9E+05$   $\text{mC}/\text{cm}^2$ .

D'une manière générale, l'observation des quelques spectres de l'aire totale de bombardement de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  analysée par AES sous condition d'ESD (doses électroniques de bombardement de  $4,5E+05$   $\text{mC}/\text{cm}^2$  et de  $9E+05$   $\text{mC}/\text{cm}^2$  respectivement pour 15 et 30 minutes), révèle un changement chimique en surface du matériau FTEOS. Néanmoins, n'ayant pas réalisé d'acquisitions à des doses électroniques inférieures aux doses électroniques seuil d'ESD du fluor et de l'oxygène à la surface du FTEOS (respectivement de  $1,9E+02$   $\text{mC}/\text{cm}^2$  et de  $3,1E+04$   $\text{mC}/\text{cm}^2$ ), il n'est donc pas possible de définir précisément la proportion d'oxygène et de fluor ayant subi l'ESD.

### III.3.5.2 Caractérisation par XPS

Nous allons désormais comparer les spectres XPS de la surface du FTEOS acquis dans les étapes initiale (N°1) et finale (N°3) du protocole expérimental défini dans la partie III.3.4, ceci afin d'étudier par XPS les changements chimiques apportés par la sonde électronique lors de l'étape N°2.

Comme déjà indiqué, la surface de l'échantillon étant caractérisée par une forte contamination carbonée, nous avons réalisé avant l'étape N°1 du protocole expérimental, un léger nettoyage de la surface à l'aide du canon ionique de l'appareillage XPS. Nous ne représentons que les spectres acquis en haute résolution énergétique du carbone et du silicium. Le pic du carbone est la référence de calibration, et celui du silicium devrait permettre d'identifier de manière assez fine les changements d'environnement chimique induits par la sonde électronique de l'AES. Le changement chimique supposé de l'AES, pourra être plus facilement visible sur le pic du silicium Si 2p, que sur les pics O 1s et F 1s.

La Figure III-28 représente les spectres en haute résolution énergétique du pic de carbone C 1s (a) et du silicium Si 2p (b) des étapes initiales (N°1) et finales (N°3) du protocole expérimental défini en III.3.4.

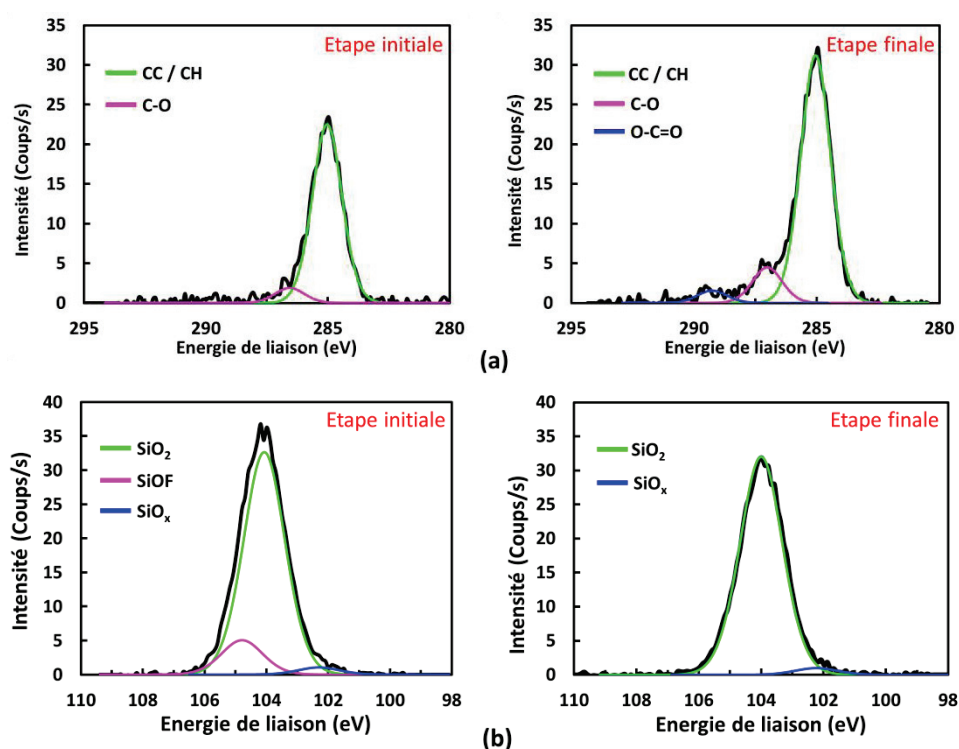


Figure III-28 : Spectres XPS à haute résolution énergétique du carbone (C 1s) (a) et du silicium (Si 2p) (b) obtenus en surface du FTEOS après les étapes initiale et finale du protocole expérimental défini en III.3.4

Au niveau des pics C 1s et Si 2p en Figure III-28, nous distinguons des différences entre les spectres correspondant à l'étape initiale et ceux correspondant à l'étape finale. Sur le pic C 1s de l'étape initiale, nous identifions deux composantes. La composante C-C ou C-H détectée à 285,0 eV (valeur de calibration) et qui est caractéristique de la contamination atmosphérique. La seconde composante correspond à la liaison C-O détectée à 286,6 eV, également caractéristique de la contamination atmosphérique.

Il apparaît donc que le nettoyage initial de la surface avec le canon ionique n'a pas totalement enlevé cette contamination. Sur le pic C 1s de l'étape finale, nous retrouvons les composantes C-C/C-H à 285,0 eV et C-O à 287,0 eV également présentes lors de l'étape initiale. Nous identifions également une composante supplémentaire qui correspond, d'après les bases de données [95], à la composante O-C=O détectée à 289,3 eV. Cette dernière est probablement liée à l'étape de remise à l'air de l'échantillon pour le passage de la chambre de l'AES pour l'étape N°2 et celle de l'XPS pour l'étape N°3. Il est également possible que de l'oxygène ait été adsorbé en surface lors du bombardement électronique de l'étape N°2 du protocole expérimental [58].

Sur le pic Si 2p de l'étape initiale en Figure III-28.b, nous observons la présence de trois composantes. Les composantes SiO<sub>2</sub>, ou Si<sup>4+</sup>, détectée à 104,0 eV et SiOF à 104,6 eV sont caractéristiques du matériau FTEOS. Nous identifions également la présence d'une composante du type SiO<sub>x</sub> détectée à 102,2 eV caractéristique d'un sous-oxyde. Il est surprenant de détecter cette composante car d'après la structure chimique du FTEOS (décrite dans la partie II.1.1.1), le silicium est totalement lié avec des atomes d'oxygène et de fluor. Cependant, il est bien connu dans la littérature scientifique, qu'un faisceau ionique (initialement utilisé dans notre étude pour enlever la contamination carbonée) est susceptible d'endommager une surface de SiO<sub>2</sub> et d'y induire la réduction partielle voire totale des atomes de silicium [89] [87]. Ainsi, l'environnement chimique SiO<sub>x</sub> en surface de l'étape initiale a probablement été induit durant l'étape préliminaire de nettoyage de la surface.

Sur le pic Si 2p de l'étape finale, nous identifions la présence de deux composantes, celle détectée à 104,0 eV (composante SiO<sub>2</sub> ou Si<sup>4+</sup>) et celle détectée à 102,3 eV (sous-oxyde SiO<sub>x</sub> observée lors de l'étape initiale du protocole expérimental). Nous avons précédemment noté (partie III.2.1) que la dose électronique très élevée a provoqué la réduction des atomes de silicium en surface. Cependant la réduction du silicium n'étant pas totale, il est donc justifié que nous n'observions pas de composante due au silicium élémentaire à 99,0 eV sur le pic Si 2p de l'étape finale de la Figure III-28.b. La composante SiOF observée lors de l'étape initiale n'a ainsi plus été détectée. Cela signifie donc que la forte exposition électronique de l'étape N°2 a clairement modifier l'environnement chimique du silicium pour le matériau FTEOS, comme attendu au vu des spectres AES obtenus lors de la deuxième étape du protocole expérimental.

Cependant, au vu de la dose électronique élevée mise en œuvre via la sonde Auger, nous nous attendions à ce que le rapport d'intensité entre composante SiO<sub>x</sub> et SiO<sub>2</sub> soit plus élevé pour l'étape finale. Or, le rapport d'intensité  $I(\text{SiO}_x)/I(\text{SiO}_2)$  est inchangé (0,031 pour l'étape finale et à 0,032 pour l'étape initiale). Il apparaît difficile, ici, d'attribuer la composante SiO<sub>x</sub> de l'étape finale à une réduction du silicium provoqué par l'exposition électronique de l'étape N°2 d'autant plus que la même composante a été détectée dans l'étape initiale.

L'information chimique apportée par les photoélectrons du silicium provient d'une profondeur équivalente au maximum à trois fois l'IMFP des photoélectrons Si 2p. La profondeur d'information du pic Si 2p en XPS est donc de 112 Å environ (calculé d'après le logiciel QUASE). Cette profondeur est comprise entre celles des pics Si-LMM et Si-KLL en AES (24 Å et 127 Å respectivement calculées à partir du logiciel QUASE). Ainsi l'information fournie par le pic Si 2p en XPS provient d'une profondeur quasi équivalente à celle fournie par le pic Si-KLL en AES.

Cependant, sur le pic Si-KLL (spectres présentés en Annexe 4) un léger changement chimique peut être observé entre les doses électroniques de  $4,5\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$  et de  $9\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$ , alors que sur le pic Si-LMM le changement chimique observé est plus important (spectres en Figure III-26). Les profondeurs d'échappement des électrons Auger de ces deux pics étant largement différents ( $24 \text{ \AA}$  pour Si-LMM et  $127 \text{ \AA}$  pour Si-KLL), une différence de changement chimique peut également être observé sur le pic de photoélectrons Si 2p, si la profondeur de matériau sondée en XPS est plus faible.

Nous avons alors réalisé une seconde analyse XPS, pour laquelle la normale à la surface de l'échantillon décrit un angle de  $30^\circ$  avec l'axe de l'analyseur, ceci afin de sonder une profondeur plus faible de matière (profondeur d'échappement de  $97 \text{ \AA}$  pour le pic Si 2p calculée à partir de  $3\lambda\cos\theta$ ).

La Figure III-29 représente les spectres XPS acquis en haute résolution énergétique du pic Si 2p de l'étape finale du protocole expérimental pour les angles de  $0^\circ$  et  $30^\circ$  entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de l'analyseur.

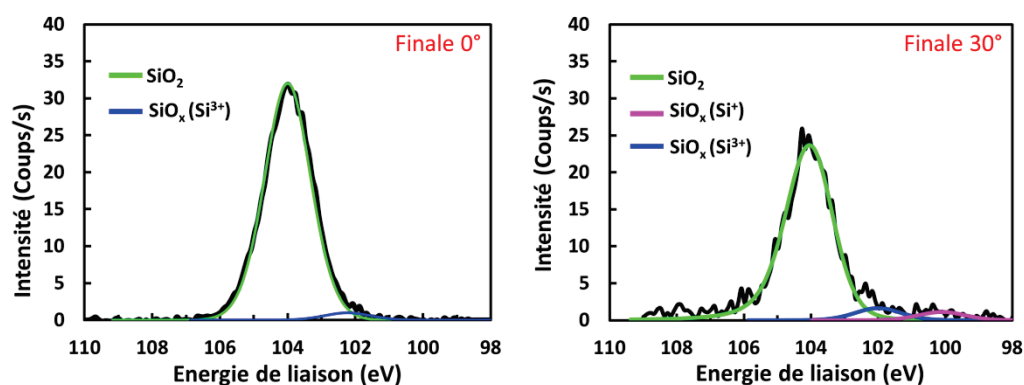


Figure III-29 : Comparaison des pics Si 2p détectés pour les angles de  $0^\circ$  et  $30^\circ$  entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de l'analyseur XPS (étape finale du protocole expérimental défini en III.3.4).

Le spectre XPS du pic Si 2p acquis pour un angle de  $30^\circ$  entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de l'analyseur XPS révèle l'apparition d'une troisième composante située à une énergie de liaison de  $100,1 \text{ eV}$  et qui correspond à un sous oxyde de la forme SiO<sub>x</sub> (avec  $x=1$ ). L'énergie de liaison de ce sous-oxyde est proche du pic Si 2p élémentaire Si<sup>0</sup> (à  $99,3 \text{ eV}$ ) ce qui indique une réduction quasi-totale du SiO<sub>2</sub> en silicium élémentaire (observations proches de celles réalisées dans l'étude de l'influence de l'augmentation de la dose électronique sur le matériau FTEOS dans la partie III.2.1.3). La profondeur d'information étant plus faible, nous avons alors pu détecter plus de dommages induits par la sonde électronique lors de l'étape N°2 du protocole expérimental.

En augmentant l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de l'analyseur XPS, il est théoriquement encore possible de réduire la profondeur sondée. Cependant, la Figure III-29 indique que l'intensité du signal diminue fortement lorsque cet angle est augmenté. A partir d'un angle de  $40^\circ$  entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de l'analyseur XPS, le rapport signal sur bruit devient très limité et ne permet pas de détecter les informations chimiques recherchées.

Les analyses XPS nous ont permis d'observer que la surface du matériau FTEOS, avant d'être soumise au bombardement électronique, présentait une composition proche de celle attendue ( $\text{SiO}_x\text{F}_y$ ). Après un bombardement électronique dans des conditions d'ESD, la surface de FTEOS dans la zone d'intérêt a montré un changement d'environnement chimique. AU niveau du pic Si 2p, la composante SiOF n'est plus détectée, et il y a une majorité de liaisons Si-O de type  $\text{SiO}_2$ . Les analyses XPS avec un angle de  $30^\circ$  entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de l'analyseur XPS nous ont également permis d'observer que les atomes de silicium subissent une réduction chimique, notamment avec l'apparition d'une composante de type  $\text{SiO}_x$ , caractéristique d'un sous-oxyde de silicium.

Ces observations XPS permettent de confirmer qu'une dose électronique de la sonde analytique en AES au-delà de la dose électronique seuil a induit des modifications significatives de la structure chimique localisée en extrême surface des matériaux FTEOS. De plus, des informations supplémentaires sur la nature du sous-oxyde créé ont pu être obtenues, indiquant que celui-ci se trouve dans un état de réduction quasi-total de la forme  $\text{SiO}_x$  et proche d'un silicium élémentaire comme précédemment observé lors des expérimentations par AES lors de l'étude de l'influence de l'augmentation de la dose électronique sur le matériau de FTEOS dans la partie III.1.

### III.4 Conclusions de l'étude

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence la modification de la structure chimique induit en surface des matériaux à faible constante diélectrique (utilisés comme IMD en microélectronique) que sont le FTEOS et le  $\text{SiO}_2$  (pris comme référence), lors de l'augmentation de la dose électronique de la sonde d'analyse AES.

Lors de l'analyse de la composition chimique d'extrême surface des IMD de faibles dimensions dans l'empilement des couches d'une puce microélectronique, les dimensions caractéristiques de la zone à analyser peuvent être à l'origine d'artefacts. En effet, la réduction de la taille d'analyse en AES induit une forte augmentation de la dose électronique de la sonde analytique. L'analyse AES dans de telles conditions peut mener à un changement de l'environnement chimique du silicium ainsi qu'à la diminution des intensités normalisées des électrons Auger caractéristiques des atomes d'oxygène et de fluor détectés. Ces changements chimiques peuvent être expliqués par une désorption atomique induite par le bombardement électronique connue dans la littérature en tant que modèle ESD.

Nous avons pu observer que cette désorption atomique induite par le bombardement électronique était détectée pour des doses électroniques seuils et que celles-ci n'étaient pas identiques d'un matériau à l'autre. En effet dans le cas d'un échantillon de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), c'est à partir de la dose électronique de  $1,6\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$ , qui correspond à une aire d'analyse de  $10 \times 11,5 \text{ }\mu\text{m}^2$  et d'un temps d'acquisition de 30 minutes dans les conditions expérimentales d'un faisceau électronique de 10 keV et 10 nA, que l'ESD de l'oxygène est détecté. Dans le cas d'un échantillon de FTEOS, l'ESD du fluor est détecté à partir d'une dose électronique de  $1,9\text{E}+02 \text{ mC/cm}^2$ , ce qui correspond à une aire d'analyse de  $100 \times 115 \text{ }\mu\text{m}^2$  et à un temps d'acquisition de 75 minutes. L'ESD de l'oxygène du FTEOS est détectée à partir d'une dose électronique de  $3,1\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$ , ce qui correspond à une aire d'analyse de  $5 \times 5,8 \text{ }\mu\text{m}^2$  et à un temps d'acquisition de 30 minutes dans les conditions expérimentales d'un faisceau électronique de 10 keV et 5 nA. Ainsi, il n'est alors pas directement possible d'anticiper la tendance de désorption atomique d'un élément chimique provoqué dans un matériau donné par la sonde électronique lors d'une analyse AES.

La complémentarité analytique des équipements XPS et AES nous a permis d'identifier encore plus clairement que l'ESD due au bombardement électronique est un événement très localisé dans les premières couches atomiques du matériau. En effet, alors que le pic de la transition Auger Si-LMM montre une modification significative, de très faibles changements chimiques sont observés sur le pic de photoélectrons du silicium (Si 2p) ainsi que sur le pic Si-KLL en AES. En augmentant l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de l'analyseur XPS, il a toutefois été possible de détecter en extrême surface la présence d'un sous-oxyde de type  $\text{SiO}_x$ .

L'analyse AES de matériaux FTEOS intégrés dans l'empilement des couches des puces microélectroniques miniaturisées est alors très complexe car l'ESD ne peut pas être évité du fait des très faibles dimensions. Les précautions à prendre pour minimiser l'ESD sont donc principalement basées sur la réduction de la dose électronique de la sonde analytique. Pour cela, plusieurs solutions sont possibles : réduire l'intensité du faisceau électronique incident, réduire le temps d'acquisition ainsi que maximiser le plus possible l'aire d'analyse. Bien entendu, des compromis pour le choix de l'intensité et du temps d'acquisition sont à respecter afin d'avoir un rapport signal sur bruit assez élevé pour l'identification des éléments et de leurs environnements chimiques dans les spectres Auger.

Ainsi pour conclure, l'analyse AES sur des matériaux à faible constante diélectrique est à réaliser avec précaution. En effet, et ce par l'utilisation de techniques analytiques complémentaires (XPS et AES), nous avons pu mettre en évidence et valider l'ESD qui est localisé sur l'extrême surface des couches lorsque la dose électronique de la sonde analytique augmente significativement. Les atomes les plus électronégatifs comme le fluor et l'oxygène sont des éléments qui peuvent être désorbés du matériau au cours de l'analyse AES, et ainsi fausser la quantification des données.



## Chapitre IV. Analyse de surface de structures complexes en microélectronique. Exemple : caractérisation des flancs de gravure par (AR-)XPS et ToF-SIMS

---

<b>IV.1 Analyse de matériaux constitutifs impliqués dans la micro-fabrication des structures du wafer étudié .....</b>	<b>135</b>
<b>IV.1.1 Analyse de la surface du masque AHM avant et après gravure .....</b>	<b>135</b>
IV.1.1.1 Analyses XPS.....	135
IV.1.1.2 Analyses ToF-SIMS.....	143
<b>IV.1.2 Analyse de la surface du silicium après gravure.....</b>	<b>148</b>
IV.1.2.1 Analyses XPS.....	148
IV.1.2.2 Analyses ToF-SIMS.....	155
 <b>IV.2 Analyse de la gravure des structures avec motifs de grandes dimensions (200 µm) .....</b>	 <b>157</b>
<b>IV.2.1 Analyses XPS .....</b>	<b>157</b>
IV.2.1.1 Spectres de survols.....	157
IV.2.1.2 Spectres à haute résolution en énergie .....	159
<b>IV.2.2 Complémentarité avec le ToF-SIMS.....</b>	<b>173</b>
IV.2.2.1 Analyses ToF-SIMS d'une ligne .....	174
IV.2.2.2 Analyse ToF-SIMS d'un fond de tranchée .....	176
<b>IV.2.3 Discussion .....</b>	<b>177</b>
 <b>IV.3 Analyse de la gravure des structures avec motifs complexes – analyse des flancs de gravure .....</b>	 <b>180</b>
<b>IV.3.1 Analyses XPS à un angle de 0° des lignes et fonds de tranchée basées sur l'effet de charge différentiel .....</b>	<b>182</b>
<b>IV.3.2 Analyses XPS par résolution angulaire (AR-XPS) des lignes et flancs de tranchée basées sur l'effet de charge différentiel .....</b>	<b>185</b>
 <b>IV.4 Conclusion.....</b>	 <b>189</b>





Comme nous l'avons déjà cité précédemment, la réduction des dimensions caractéristiques est un objectif important dans le développement des puces microélectroniques. Dans le chapitre I, nous avons pu noter que l'amélioration des performances des dispositifs, en plus de leur réduction, était un objectif tout aussi important. L'amélioration des performances passe notamment par la diminution de la consommation des cellules de base constituant les dispositifs, c'est-à-dire la diminution du courant d'alimentation de ces cellules pour assurer leur fonctionnement optimal. Pour y parvenir, l'intégration de nouveaux matériaux ainsi que la définition de nouvelles architectures de cellule est nécessaire. Dans ce contexte, STMicroelectronics a cherché à développer une nouvelle architecture de cellule mémoire qui permet le stockage des données utilisées pour des applications diverses (informatique, communication, automobile...) avec un fonctionnement à très basse consommation et de plus faibles dimensions caractéristiques.

Nous avons noté dans la partie I.1.3 que chaque nouveau développement de cellule implique l'ajustement de l'ensemble des étapes de fabrication pour correspondre à l'architecture et au fonctionnement de ces nouveaux dispositifs. Ces ajustements dans les procédés de fabrication nécessitent alors la réalisation de caractérisations afin de contrôler le bon déroulement de ces nouvelles procédures de fabrication. Ainsi pour le développement de cette nouvelle architecture de cellule, l'étape de gravure plasma des tranchées d'isolation entre les transistors (STI) (dans l'étape du FEOL – voir I.1.3) a nécessité une étude de caractérisation chimique de surface adaptée aux nouvelles dimensions. En plus de l'étape de photolithographie, cette étape est cruciale pour définir les dimensions de futures cellules mémoires, qui sont à la base de ces nouveaux dispositifs.

L'ajustement du processus de gravure plasma pour cette nouvelle architecture de cellule mémoire a nécessité différents changements. Tout d'abord, afin de réaliser des gravures plus profondes dans le substrat de silicium, un nouveau matériau a été intégré, il s'agit de l'Ashable Hard Mask (AHM) (structure détaillée en II.1.2.1) mis au point par la société NOVELLUS SYSTEMS [8]. Ce matériau est utilisé comme masque complémentaire à la résine photosensible. En effet, les tranchées STI étant plus profondes, l'apport de ce masque a permis de diminuer le budget de la résine photosensible (réduction de son épaisseur) tout en augmentant la profondeur de gravure des tranchées. L'utilisation de ce masque pour définir des tranchées plus profondes a donc également nécessité de réajuster le processus de gravure. Ce réajustement est passé par le changement des chimies (nature, quantité injectée) ainsi que des conditions (temps, température du plasma, puissance...) de gravure. Deux étapes de gravure ont été mises en place pour réaliser les tranchées STI plus profondes : la première a consisté à graver sélectivement dans un premier temps le matériau AHM (dénommée gravure « STI », détaillée en II.1.2.1.a), et la seconde étape a consisté à graver sélectivement le silicium du substrat (dénommée gravure « TRENCH », détaillée en II.1.2.1.b).

L'ensemble des changements des processus de gravure a induit cependant un changement de la composition chimique de la couche de passivation qui se formait en surface des matériaux et sur les flancs des motifs lors de la gravure des tranchées. Cette couche de passivation est notamment utilisée en gravure plasma pour minimiser la gravure latérale des motifs afin d'éviter des distorsions sur les profils de gravure. La composition chimique de cette couche de passivation est donc importante afin d'ajuster les paramètres du plasma et ainsi de jouer sur la gravure latérale des motifs en fonction des besoins dimensionnels.

C'est dans ce contexte que l'objectif de cette seconde étude a visé à déterminer la composition chimique de la couche de passivation qui se forme sur les flancs de motifs. Cependant, les dimensions caractéristiques des cellules mémoires développées par STMicroelectronics étaient très petites, l'utilisation des techniques XPS et ToF-SIMS présentent des limitations de résolution spatiales et de sensibilité. Ainsi pour répondre à cet objectif, nous avons choisi d'utiliser un wafer avec à la fois des structures présentant ces structures de très faibles dimensions mais aussi des structures présentant des dimensions latérales plus grandes (masque photolithographique détaillé en II.1.2.2 et présenté en Figure IV-1).

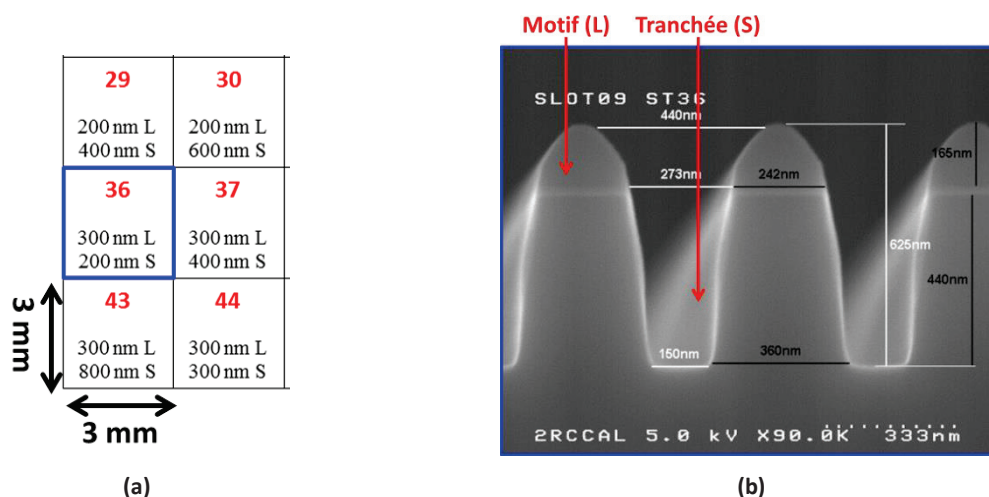


Figure IV-1 : Exemple de zones comportant des structures sur le wafer étudié définies par le masque photolithographique : (a) six zones de 3x3 mm<sup>2</sup> définies par le masque photolithographique comportant des structures de différentes dimensions ; (b) image SEM de la zone N°36 comportant des structures avec des motifs de 300 nm et des tranchées de 200 nm de largeur.

Le matériau AHM utilisé dans le procédé de fabrication a été étudié par XPS et ToF-SIMS avant et après deux procédures de gravure (dénommées gravure « STI » et gravures « STI » et « TRENCH ») via la zone N°5 du wafer étudié. Par ailleurs les analyses XPS et ToF-SIMS ont été réalisées à la surface du substrat de silicium après une gravure (« STI ») et après deux gravures (« STI » et « TRENCH ») via la zone N°4 du wafer étudié.

La deuxième phase de notre démarche analytique a consisté à étudier par XPS et ToF-SIMS l'impact de la gravure de structures à géométrie non complexe (grandes dimensions) du wafer en analysant directement les compositions chimiques de surface des lignes et des fonds de tranchée de ces structures.

Enfin, nous avons mis en œuvre une méthodologie pour caractériser les flancs des tranchées gravées dans le cas de structures de plus faibles dimensions du wafer étudié proches des dimensions des motifs des cellules mémoires développées par STMicroelectronics. Cette méthodologie a d'abord été basée sur des analyses XPS afin de déterminer les compositions chimiques de la surface des fonds de tranchées après les deux procédures de gravure (« STI » et « STI » et « TRENCH »). Ensuite, nous avons mis en œuvre des analyses AR-XPS afin de déterminer directement la composition chimique de surface des flancs de tranchée après gravure. Il a été notamment mis en évidence que les effets de charge différentiels entre le matériau AHM de la ligne et le silicium des fonds et flancs de tranchée étaient un moyen de caractérisation utile pour obtenir l'information recherchée.

#### **IV.1 Analyse de matériaux constitutifs impliqués dans la micro-fabrication des structures du wafer étudié**

Pour l'analyse des matériaux constitutifs impliqués dans la micro-fabrication des structures du wafer, deux zones de référence correspondant aux zones N°4 et N°5 du wafer (détaillées respectivement dans les parties II.1.2.3.a et II.1.2.3.b) ont été analysées par XPS et par ToF-SIMS. Elles ont été utilisées dans le cadre de cette étude afin de déterminer la composition chimique de la surface de silicium (zone N°4) après les deux étapes de gravure plasma (étape de passivation). La surface du masque AHM (zone N°5) a été analysée tout d'abord avant les étapes de photolithographie et de gravure sur l'empilement initial (Figure II-6.a) afin de déterminer la composition chimique de la surface avant puis après les deux étapes de gravure plasma (étape de passivation).

Ces deux surfaces après gravures sont considérées comme représentatives respectivement de la surface du fond d'une tranchée gravée et de la surface du masque situé en haut de ligne des structures tests du wafer que sont les zones N°46 (II.1.2.3.c) et N°36 (II.1.2.3.d). Comme indiqué dans l'introduction du chapitre, ces résultats sont importants pour aider à déterminer la composition chimique de la couche de passivation présente sur les flancs de tranchée de la zone N°36 après les deux étapes de gravure plasma via les analyses XPS (conditions décrites en II.3.2.1.a.iv) et les analyses AR-XPS (conditions décrites en II.3.2.2).

##### **IV.1.1 Analyse de la surface du masque AHM avant et après gravure**

###### *IV.1.1.1 Analyses XPS*

###### **IV.1.1.1.a Référence (avant gravure)**

Le matériau AHM est déposé par PE-CVD sur le substrat de silicium. Les précurseurs majoritairement utilisés au cours du dépôt étaient le poly(acétylène) et l'azote. Après dépôt, les échantillons ont été sortis de la chambre de dépôt puis stockés dans des boîtes adaptées au transport des wafers. Ils sont ensuite analysés par XPS et par ToF-SIMS, afin de caractériser la composition chimique de la surface avant de subir les étapes de gravure. Les conditions expérimentales des analyses XPS et ToF-SIMS sont respectivement détaillées dans les parties II.3.2.1.a.i et II.3.2.3.a.

Le spectre XPS de survol de la Figure IV-2 nous permet d'identifier les éléments présents en surface du matériau AHM de référence sur la zone N°5 du wafer (avant gravure). Nous détectons majoritairement le carbone (C 1s), l'oxygène (O 1s) et l'azote (N 1s). Des traces de chlore sont également détectées. Tous ces spectres ont été étalonnés sur la composante du carbone C 1s située à 284,1 eV et attribuée à l'hybridation C sp<sup>2</sup> du carbone.

Les spectres acquis en haute résolution énergétique sur les principaux éléments (carbone, oxygène et azote) nous permettent de déterminer les liaisons chimiques formées entre ces différents éléments. Les figures Figure IV-3 et Figure IV-4 représentent respectivement le spectre à haute résolution en énergie du carbone C 1s, et ceux de l'oxygène O 1s et de l'azote N 1s.

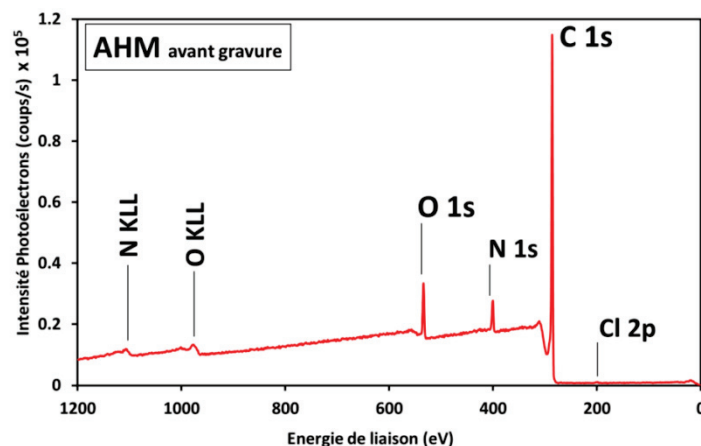


Figure IV-2 : Spectre de survol XPS de la surface du matériau AHM (référence avant gravure).

Nous identifions clairement sur le spectre du carbone (Figure IV-3), les hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$  du carbone situées respectivement à 284,1 eV et 284,7 eV [96]. Le fait que l'hybridation  $sp^2$  soit majoritaire par rapport à l'hybridation  $sp^3$  était attendu car ce matériau fait partie de la famille des carbones amorphes hydrogénés [97]. Nous identifions également les liaisons C-N et C-O détectées respectivement à 285,7 eV et 286,5 eV [95] [96].

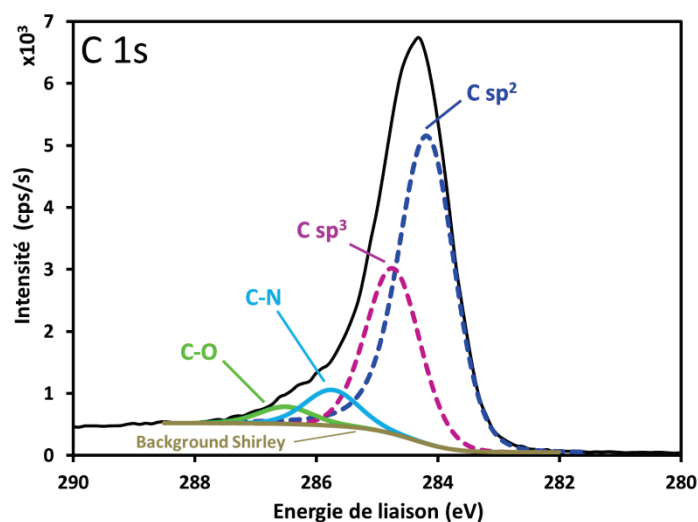


Figure IV-3 : Spectre XPS C 1s à haute résolution en énergie en surface du matériau AHM (référence avant gravure).

Au niveau du spectre de l'oxygène acquis en haute résolution en énergie (Figure IV-4.(a)), la liaison O-C est détectée majoritairement (à 532,1 eV). La forme du pic suggère toutefois la présence de deux composantes supplémentaires, dont l'une est située à une énergie de liaison plus faible et est attribuée à la liaison O-H à 530,9 eV [95]. La seconde, détectée à une énergie de liaison de 533,2 eV, est attribuée à de l'eau adsorbée en surface lors de la remise à l'air de l'échantillon [95] [96]. Xu *et al* [98] ont étudié l'influence de l'azote sur les propriétés de la surface de diamant élaboré par PE-CVD. Ils ont notamment indiqué que l'azote permettait de casser les liaisons en surface et ainsi de créer des liaisons pendantes et que la remise à l'air facilitait l'incorporation d'oxygène et d'hydrogène, ce qui permet la création de liaisons de type O-C, O-H et H<sub>2</sub>O.

Sur le spectre de l'azote présenté en Figure IV-4.(b), nous identifions deux contributions. La première située à 399,0 eV est caractéristique de la liaison N-C alors que la seconde à 400,1 eV a été attribuée à la liaison N=C par Hellala [96] et à la liaison N-C avec l'azote lié à deux atomes de carbone d'après Soto *et al* [99]. Cependant, comme nous n'avons pas clairement mis en évidence les liaisons C=N sur le pic du carbone, nous avons attribué la composante détectée à 400,1 eV à la liaison N-C. L'azote se trouve alors dans deux états différents : lié à trois atomes de carbone (composante à 399,0 eV) et lié à deux atomes de carbone (composante à 400,1 eV).

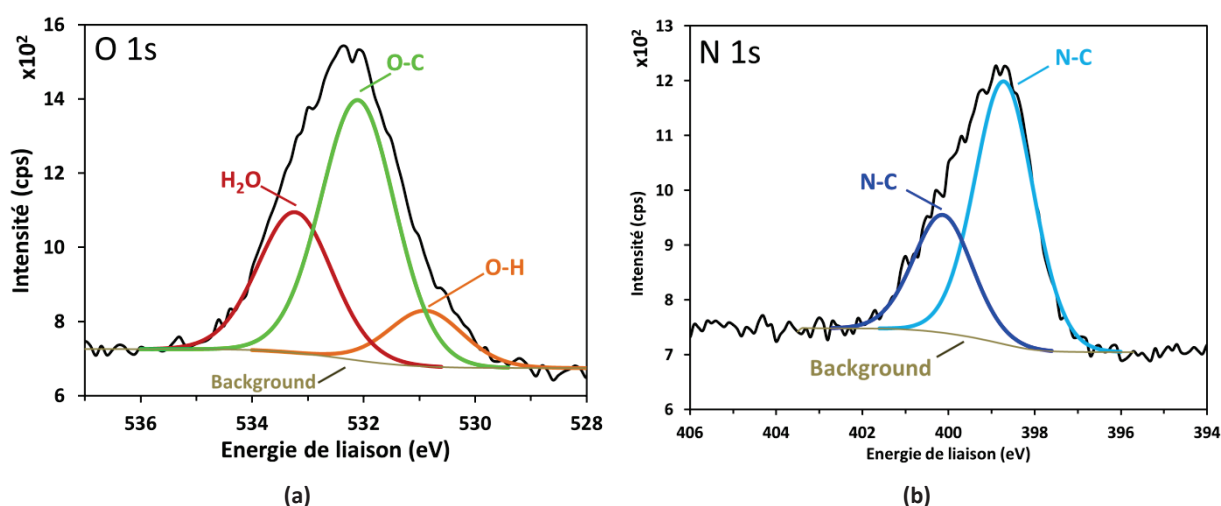


Figure IV-4 : Spectre XPS à haute résolution en énergie en surface du matériau AHM (référence avant gravure) : (a) O 1s ; (b) N 1s.

La Figure IV-5.(a) résume la composition chimique (en pourcentage atomique) à surface du matériau AHM de référence sur la zone N°5 du wafer (avant gravure). La Figure IV-5.(b) regroupe les données quantitatives pour les différentes liaisons identifiées sur les spectres en haute résolution en énergie ainsi que les énergies de liaison respectives. Nous notons une très forte contribution du carbone (88%), alors que l'azote (6%) et l'oxygène (6%) sont détectés en plus faible concentration atomique.

Nous pouvons noter d’après la Figure IV-5, que la concentration atomique des liaisons O-C (3,6 %) de l’oxygène correspond bien à la concentration atomique des liaisons C-O (3,6 %) identifiées sur le pic du carbone. La concentration atomique des liaisons C-N (5,6 %) sur le pic du carbone correspond à la somme des concentrations atomiques des liaisons N-C détectée à 399,0 eV (4,2 %) et détectée à 400,1 eV (1,9 %) sur le pic de l’azote. Les concentrations atomiques des deux états d’hybridation du carbone (C  $sp^2$  et C  $sp^3$ ) sont donc majoritaires (respectivement 52,8 % et 25,5 %) et correspondent à une couche de carbone amorphe hydrogénée dense comme définie par Robertson [65].

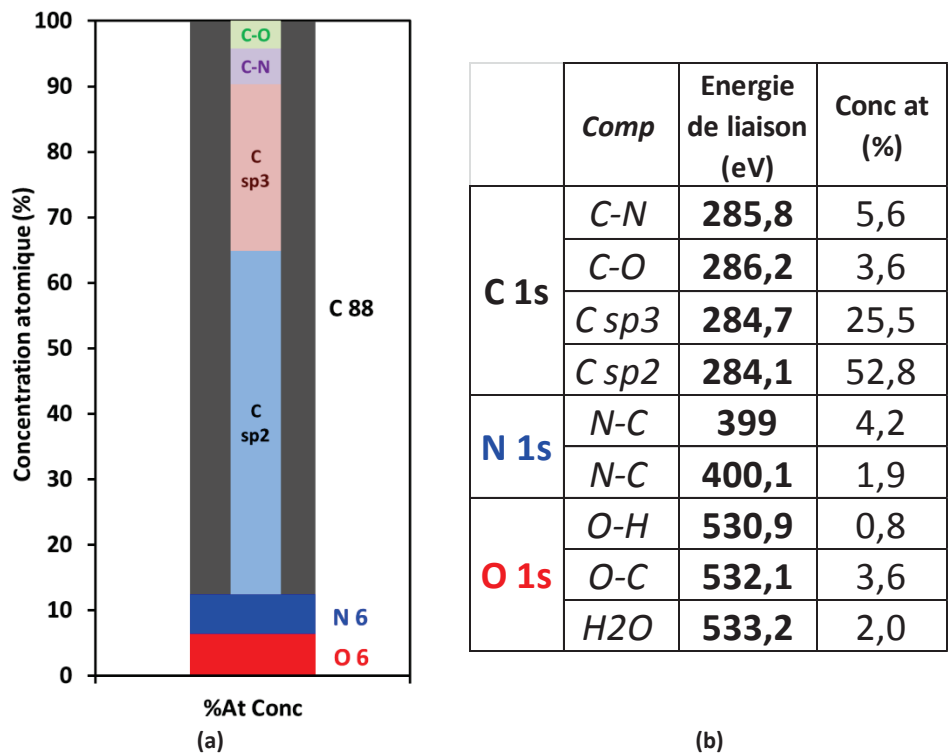


Figure IV-5 : Composition atomique (en pourcentage atomique) de la surface du matériau AHM (référence avant gravure) : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques.

IV.1.1.1.b Après gravure

Cette section concerne l’étude de la composition chimique de surface de la zone N°5 du wafer (II.1.2.3.b) après avoir subi les différentes étapes de gravure. Les chimies des deux étapes de gravure nommées (« gravure STI » et « gravure TRENCH ») ont été détaillées dans la partie II.1.2.1. Dans le cadre du procédé de fabrication des structures et après l’étape de photolithographie, le matériau AHM a été entièrement recouvert par de la résine photosensible. Ensuite, après la « gravure STI », la résine a été totalement consommée, ce qui devrait permettre d’avoir une surface composée a priori du matériau AHM. Après la seconde étape de gravure (« gravure TRENCH »), le matériau AHM n’a pas été entièrement consommé.

Nous représentons dans la Figure IV-6, les spectres de survol de la surface de la zone N°5 du wafer après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH ».

Sur les spectres de survol XPS de la surface de la zone N°5 après la gravure « STI », nous identifions le fluor, l'oxygène, l'azote et le carbone. Après les deux étapes de gravure (« STI » et « TRENCH »), le fluor n'est plus détecté, mais oxygène, azote, carbone, silicium et brome le sont, ce dernier étant lié à la chimie de la gravure « TRENCH » (II.1.2.1.b). Dans les deux cas, un effet de charge a été observé. Après la gravure « STI », l'effet de charge a été de -2,3 eV pour l'ensemble des pics contre -1,5 eV environ après les deux gravures.

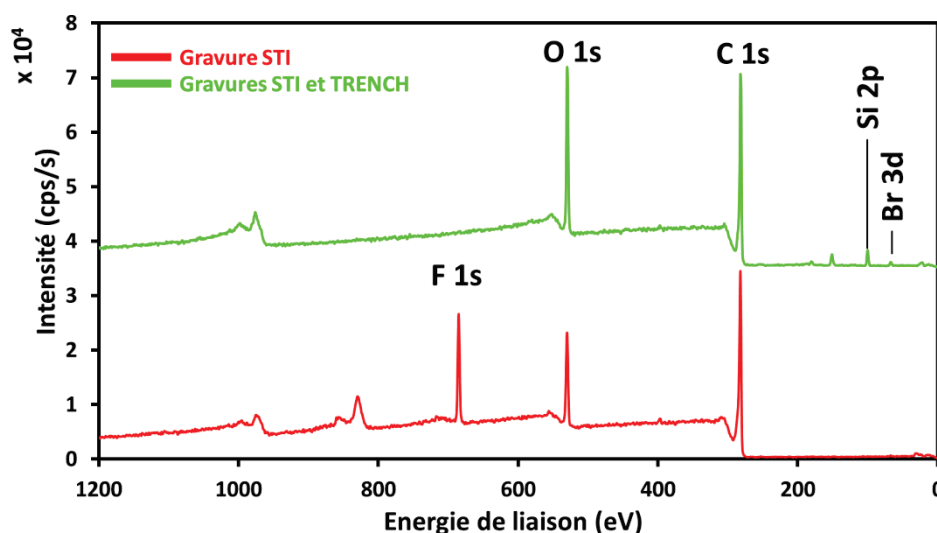


Figure IV-6 : Spectres de survol XPS de la surface de la zone N°5 après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

Dans les figures Figure IV-7 à Figure IV-11 sont présentés les spectres XPS acquis en haute résolution en énergie du fluor, de l'oxygène, du carbone, de l'azote, du silicium et du brome après la gravure « STI » ainsi qu'après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH ». Tous ces spectres ont été calibrés sur la composante du carbone C 1s située à 284,2 eV et attribuée à l'hybridation C sp<sup>2</sup> du carbone.

Sur le pic F 1s du fluor de la Figure IV-7, nous identifions deux composantes détectées aux énergies de liaisons de 686,9 eV et 687,7 eV qui sont attribuées aux liaisons F-C avec le carbone étant dans les deux états d'hybridation sp<sup>2</sup> et sp<sup>3</sup>. La chimie de gravure étant principalement fluorocarbonée, il n'est pas étonnant de retrouver des résidus de la chimie en surface [100].



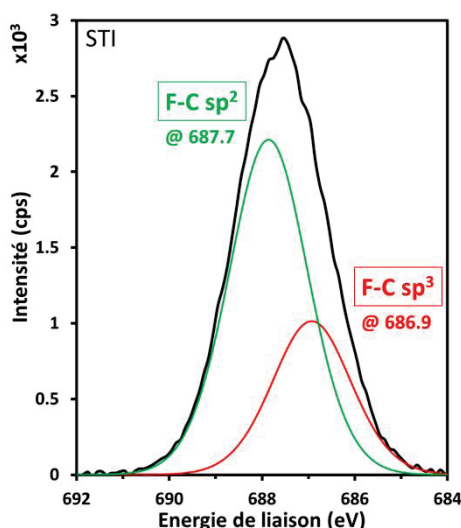


Figure IV-7 : Spectres XPS F 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°5 de wafer après la gravure « STI ».

Le pic O 1s de l'oxygène (Figure IV-8) après la gravure « STI » est constitué de trois composantes :  $\text{O}=\text{C}$ ,  $\text{O}-\text{C}$  et  $\text{O}-\text{H}$  détectées respectivement à 533,3 eV, 532,5 eV et 531,8 eV [95]. Contrairement à la surface de référence (voir IV.1.1.1.a), l'eau adsorbée n'est plus détectée mais des doubles liaisons avec le carbone  $\text{sp}^2$  ont cette fois été détectées. Après les deux gravures « STI » et « TRENCH », le pic de l'oxygène contient une composante supplémentaire attribuée aux liaisons  $\text{O}-\text{Si}$  détectée à 532,9 eV [95]. Ces liaisons sont également référencées sur le pic Si 2p du silicium, pour lequel du silicium oxydé de type  $\text{SiO}_2$  a été détecté à 103,1 eV a été détecté (voir Figure IV-11.(a)).

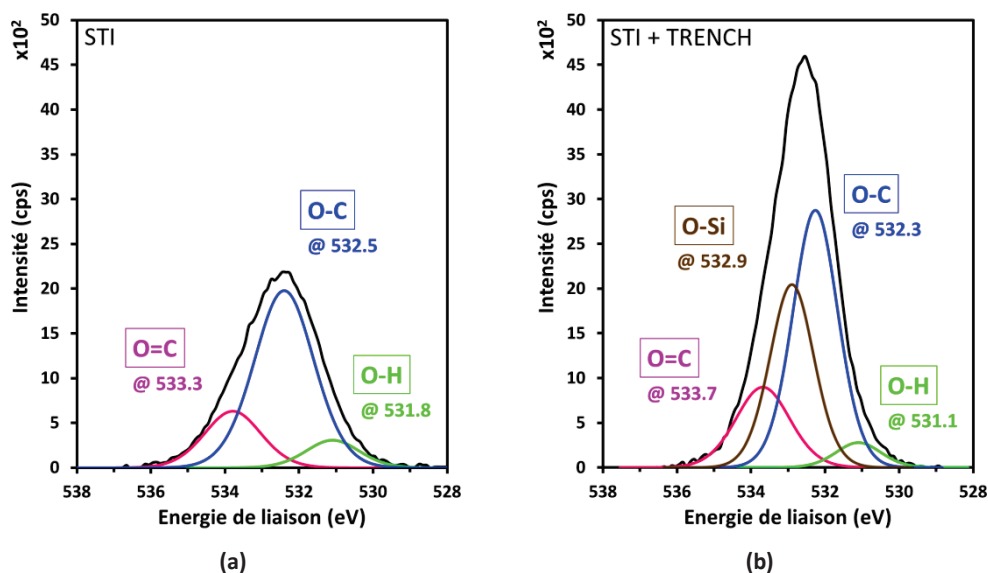


Figure IV-8 : Spectres XPS O 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°5 du wafer, (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

Le pic C 1s du carbone après gravure « STI » (Figure IV-9.(a)) montre des contributions similaires à celles de l'échantillon de référence AHM : les deux états d'hybridation C  $sp^2$  et C  $sp^3$  détectés respectivement aux énergies de liaison de 284, 2 eV et 284,8 eV ; des liaisons C-N à 285,7 eV et des liaisons C-O à 286,2 eV. En complément, des liaisons C=O à 287, 3 eV sont détectées, probablement liées à la réaction entre les atomes d'oxygène dus à la contamination et les atomes de carbone  $sp^2$  du masque (voir également O 1s). Le fluor apporté par la chimie de gravure donne lieu à diverses liaisons contenant du fluor telles que C=C-F, C-F,  $CF_2$ , et  $CF_3$  détectées respectivement à 288, 289,1, 290,4 et 292,3 eV [95].

Après les deux gravures « STI » et « TRENCH », les deux états d'hybridation du carbone C  $sp^2$  et C  $sp^3$  sont détectées ainsi que les liaisons C-N, C-O, C=O et  $CF_2$  sont détectées. Deux contributions supplémentaires attribuées aux groupements carboxyles O=C-O et carbonates O=COO sont détectées respectivement à 288,9 eV et 290,7 eV [95]. La chimie de la gravure « TRENCH » étant fortement oxydée ( $O_2$  et HBr), il est à nouveau envisageable que les nouvelles contributions soient dues à la réaction entre le carbone de l'AHM et l'oxygène de la chimie de la gravure « TRENCH » [101]. La décomposition du spectre C 1s après gravure « STI » (Figure IV-9.(a)) a été très complexe du fait du grand nombre de composantes possibles pour correspondre au spectre. Les composantes choisies ont été déterminées par rapport aux connaissances de la structure du masque AHM avant gravure ainsi que par rapport à la chimie de gravure et de la réaction potentielle avec le matériau.

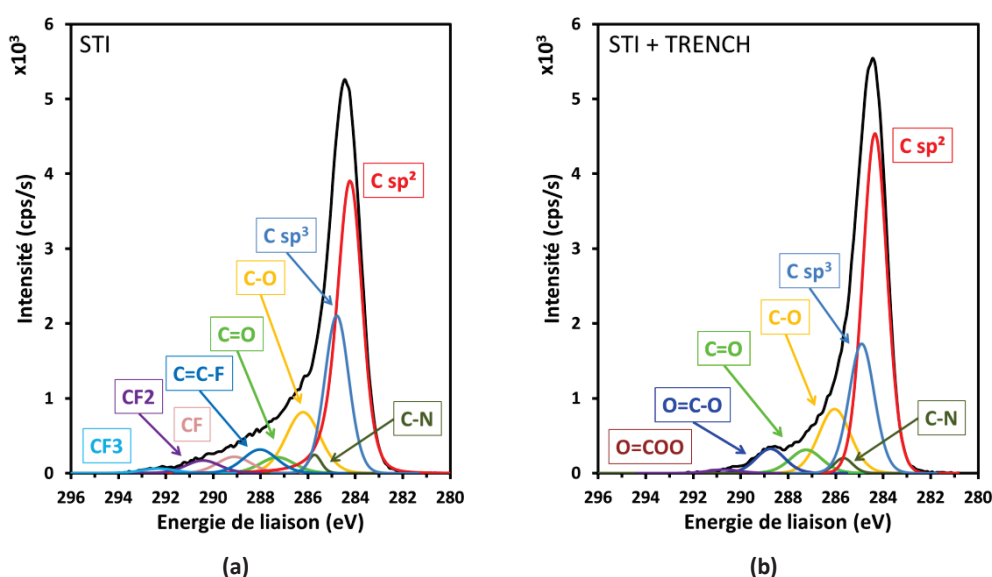


Figure IV-9 : Spectres XPS C 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°5 du wafer, (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

Sur la Figure IV-10.(a) du pic N 1s de l'azote après la gravure « STI nous pouvons identifier deux composantes attribuées aux liaisons N-C situées respectivement à 399,5 et 401,5 eV, qui ont été identifiées comme caractéristique du matériau AHM. Après les deux gravures « STI » et « TRENCH », des traces d'azote sont également détectées, présentes sous les mêmes environnements chimiques.

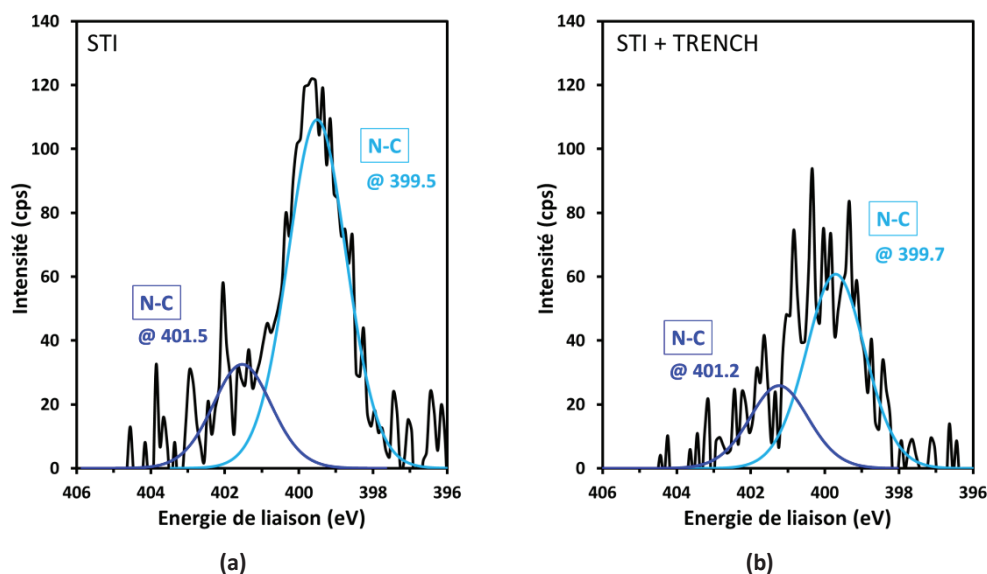


Figure IV-10 : Spectres XPS N 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°5 du wafer, (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

Le brome apporté par la chimie de la gravure « TRENCH » est détecté par le pic Br 3d (Figure IV-11.(b)). Deux contributions sont ainsi identifiées : liaisons Br-C et Br-Br dont les pics  $3d_{5/2}$  sont respectivement détectées à 70 et 67,2 eV [102] [103] [104].

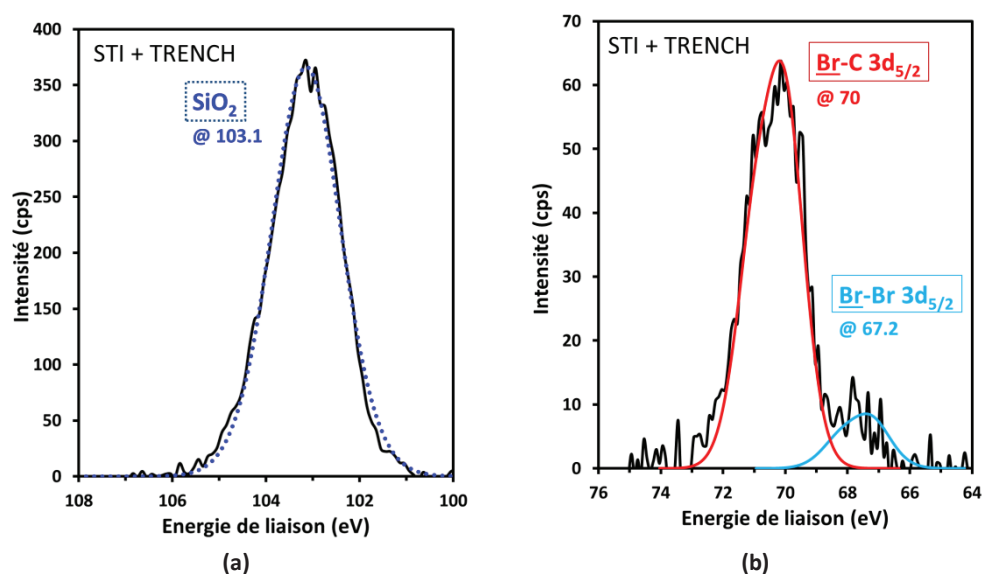


Figure IV-11 : Spectres XPS à haute résolution en énergie en surface de la zone N°5 du wafer : (a) du silicium Si 2p ; et (b) du brome Br 3d après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

En résumé, à partir des spectres acquis en haute résolution en énergie, l'analyse de surface par XPS montre que la zone N°5 du wafer après la première gravure « STI » est plutôt bien, comme attendu, caractéristique du matériau AHM (IV.1.1.1.a) avec en complément, une détection significative de fluor liée à la chimie de gravure (voir Figure IV-12). Nous retrouvons ainsi les liaisons caractéristiques du matériau AHM (contribution C  $sp^2$  et C  $sp^3$  à hauteur de 35 et 17 %) avec une couche superficielle fortement fluorée et oxygénée (contribution C-F<sub>x</sub> totale de 9 % et C-O de 12 %). Des traces d'azote sont également détectées de l'ordre de 1%.

Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », la composition chimique de la surface de la zone N°5 est relativement proche de celle après la première gravure. La contribution spécifique liée à la chimie de la première gravure a été consommée au cours de la seconde gravure. Cependant l'utilisation d'une chimie à base d'O<sub>2</sub> et de HBr pour la gravure « TRENCH » a fait apparaître une plus grande proportion d'oxygène en surface (23 %) avec la création de groupements carboxyles (3 %) et carbonates (0,5 %), ainsi qu'une augmentation de la contribution C=O (+1,1%). Une signature résiduelle de SiO<sub>2</sub> est également détectée et a été estimée à 3,8 %. Le brome lié à la chimie « TRENCH », n'est présent qu'en très faible concentration atomique (0,3 %), même si sur le pic Br 3d, l'identification des environnements chimiques a été possible.

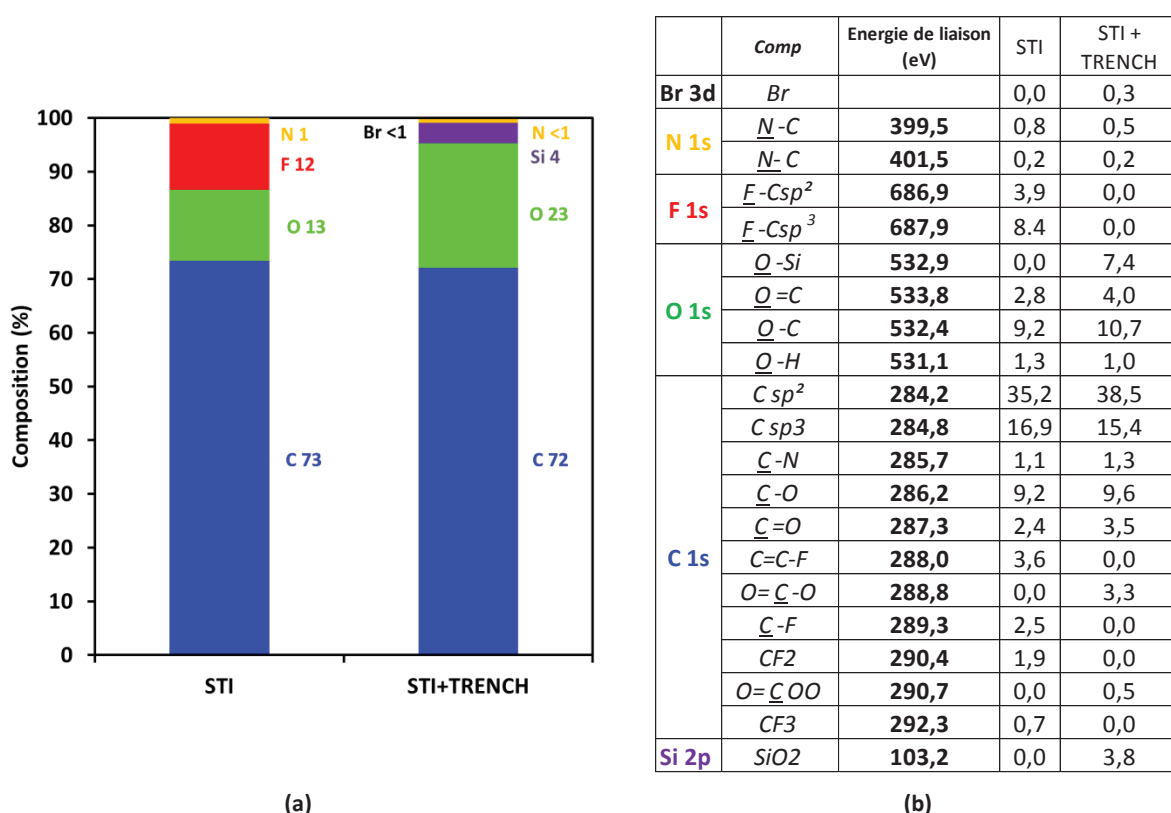


Figure IV-12 : Composition atomique de la surface de la zone N°5 après la gravure « STI » et après les deux étapes « STI » et « TRENCH » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau récapitulatif des liaisons chimiques de la surface, de leur énergie de liaison et de leur concentration atomique.

Dans la suite, nous présentons les résultats des caractérisations par ToF-SIMS de la surface de la zone N°5, afin d'obtenir des **informations complémentaires** à celles déjà obtenues par XPS.

#### IV.1.1.2 Analyses ToF-SIMS

L'analyse de surface par ToF-SIMS est complémentaire à celle menée par XPS car elle permet d'obtenir, avec une plus grande sensibilité, des informations chimiques moléculaires provenant uniquement des toutes premières couches atomiques. Ainsi dans cette partie, nous discutons les spectres ToF-SIMS du matériau AHM de référence sur la zone N°5 du wafer (avant gravure) ainsi que de la zone N°5 du wafer après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH ». Nous comparerons ensuite les résultats ToF-SIMS obtenus après gravures à ceux obtenus par XPS.

#### IV.1.1.2.a Référence (avant gravure)

Les analyses ToF-SIMS de la surface du matériau AHM de référence sur la zone N°5 du wafer (avant gravure) ont été réalisées avec l'équipement PHI Trift III dont les conditions expérimentales sont détaillées dans la partie II.3.2.3.a.

Les spectres ToF-SIMS acquis en mode négatif et en mode positif de la surface du matériau AHM de référence sur la zone N°5 du wafer (avant gravure) sont représentés respectivement dans les figures Figure IV-13 et Figure IV-14. La composition de surface correspond à ce qui est attendu au vu des connaissances sur le procédé de dépôt (polymère plasma à base de poly(acétylène) avec introduction d'azote significative à la fin du procédé de dépôt). Les spectres ToF-SIMS en mode positif et en mode négatif présentent en effet des intensités relatives significatives pour des ions hydrocarbonés  $C_xH_y^{+/-}$  (dont le pic détecté à  $m/z = 27$  correspondant à  $C_2H_3^+$ ,  $m/z = 29$  correspondant à  $C_2H_5^+$ ,  $m/z = 41$  à  $C_3H_5^+$ ,  $m/z = 43$  à  $C_3H_7^+$ ...). Certains de ces ions correspondent à des structures de type aromatiques insaturées (dont le pic détecté à  $m/z = 77$  identifié comme correspondant à  $C_6H_5^+$  ou à  $m/z = 91$  correspondant à  $C_7H_7^+$ ). L'insaturation est également détectable via le cluster  $C_1$  ( $C_1H_y^+$ ) avec le pic détecté à  $m/z = 12$  (correspondant à  $C^+$ ) présentant une intensité relative plus importante que dans les spectres de référence du polyéthylène. Ces observations correspondent à ce qui est attendu pour un polymère plasma acétylène (signatures hydrocarbonées et en particulier des ions indiquant des structures aromatiques insaturées). Les spectres obtenus sont similaires à ceux décrits dans la littérature [105].

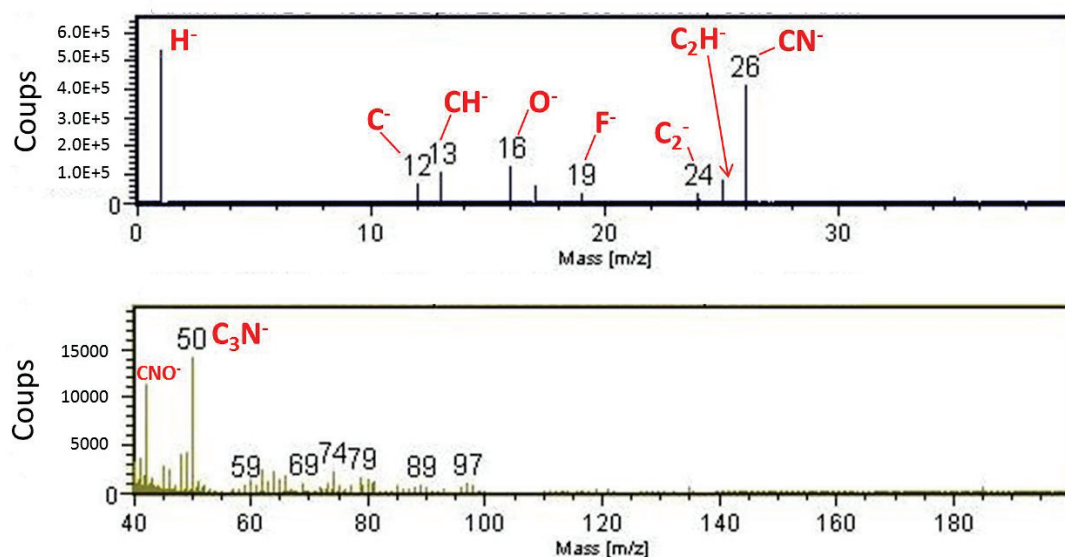


Figure IV-13 : Spectre ToF-SIMS en mode négatif (de 0 à 400 uma) en surface de la zone N°5 du wafer (référence avant gravure).

Sur le spectre en mode négatif, nous détectons également de l'oxygène ( $O^-$ ), de l'azote ( $CN^-$ ) et des traces de fluor ( $F^-$ ). Des ions de type  $C_xN^-$  ( $x=2-6$ ), dont le pic détecté à  $m/z = 50$  correspondant à  $C_3N^-$  sont également détectés avec une intensité relative significative. Les pics azotés présentent une intensité relative assez faible en mode positif (quelques pics à  $m/z > 100$  sont toutefois détectés à  $m/z$  pairs – voir figure IV-13). Au niveau des signatures liées à l'oxygène, elles apparaissent globalement plus faibles en intensité relative que celles qui ont été indiquées par Tsai *et al* [105]. Toutefois ces auteurs n'ont pas introduit d'azote à la fin de leur procédé de dépôt et ont laissé leurs échantillons au contact de l'air (fonctionnalisation post-plasma). Ici, la plus faible introduction d'oxygène peut être liée à des résidus d' $O_2$  dans la décharge et/ou post-fonctionnalisation lors du contact avec l'air.

Nous détectons également des signatures non attendues (dont des contaminations) qui peuvent être estimées à de faibles contributions.

Ces signatures peuvent être liées au procédé ou à des contaminations (contaminations) qui peuvent être estimées à de faibles contributions. Ces signatures peuvent être liées à diverses sources (procédé, manipulation, atmosphère de la salle blanche et du laboratoire d'analyse de surface et ce malgré toute les précautions prises,...). Parmi ces signatures non attendues, il y a les signatures caractéristiques de la présence d'une faible contamination au PDMS (Polydiméthylsiloxane), dont le pic détecté en mode positif à  $m/z = 73$ , correspondant à  $C_3H_9Si^+$  et celui détecté à  $m/z = 147$  et correspondant à  $Si_2C_5H_{15}O^+$ . A noter que cette contamination de type PDMS peut contribuer à une part des signatures  $C_xH_y^{+/-}$  de type aliphatique (chaîne linéaire).

Nous détectons également les signatures caractéristiques de la présence d'une faible contamination de type phtalate, dont le pic caractéristique en mode positif est détecté à  $m/z = 149$  et correspondant à  $C_8H_5O_3^+$  et celui en mode négatif est détecté à  $m/z = 121$  et correspondant à  $C_7H_5O_2^-$ . Vu la structure chimique des phtalates, cette contamination est susceptible de contribuer à une part des signatures  $C_xH_y^{+/-}$  de type aliphatique. De plus, certains phtalates ont des structures chimiques contribuant à des signatures aromatiques (comme  $C_6H_5^+$  et  $C_7H_7^+$ ), ce qui pourrait avoir une influence sur l'interprétation de l'intensité relative des ions caractéristiques des structures aromatiques.

Nous détectons enfin les signatures caractéristiques de la présence d'une faible contamination de type PFPE (perfluoropolyéthers) ( $F^-$  :  $m/z = 19$  et de nombreux pics à hautes masses comme  $C_3F_6O^-$  (non illustré). L'origine de cette contamination est sans doute liée à l'utilisation de ces produits en tant qu'huiles (les marques commerciales sont Krytox, Fomblin et Demnum).



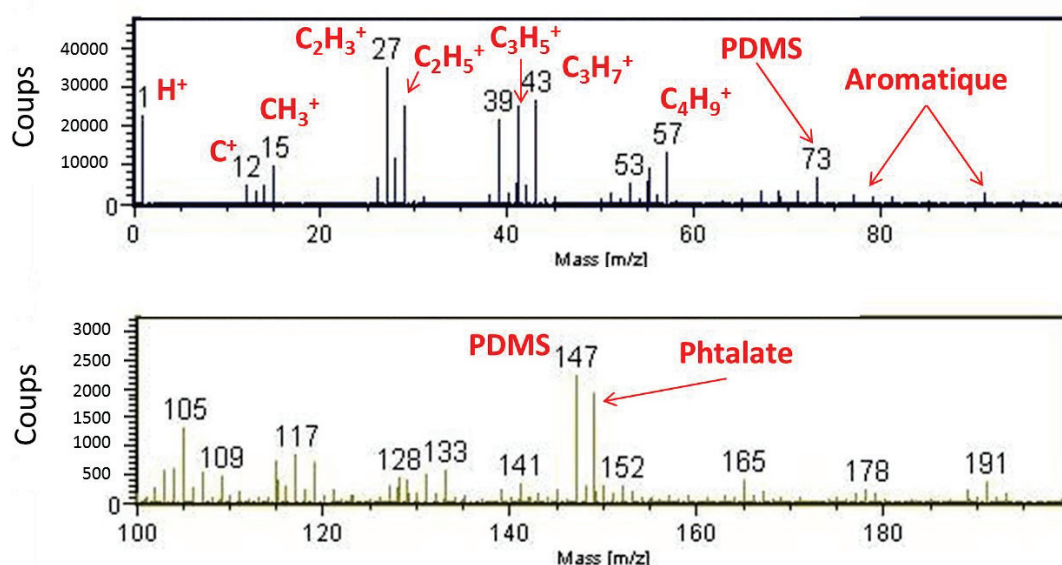


Figure IV-14 : Spectre ToF-SIMS en mode positif (de 0 à 200 uma) en surface de la zone N°5 du wafer (référence avant gravure).

En résumé, la surface du matériau AHM de référence sur la zone N°5 du wafer (avant gravure) présente les signatures attendues d'un polymère plasma poly(acétylène) avec introduction de l'azote dans la partie finale du procédé. Des contaminations sont toutefois également observées (PDMS, phtalate, PFPE) mais leur proportion reste faible et ne perturbe que légèrement l'interprétation des signatures principales.

#### IV.1.1.2.b Après gravure

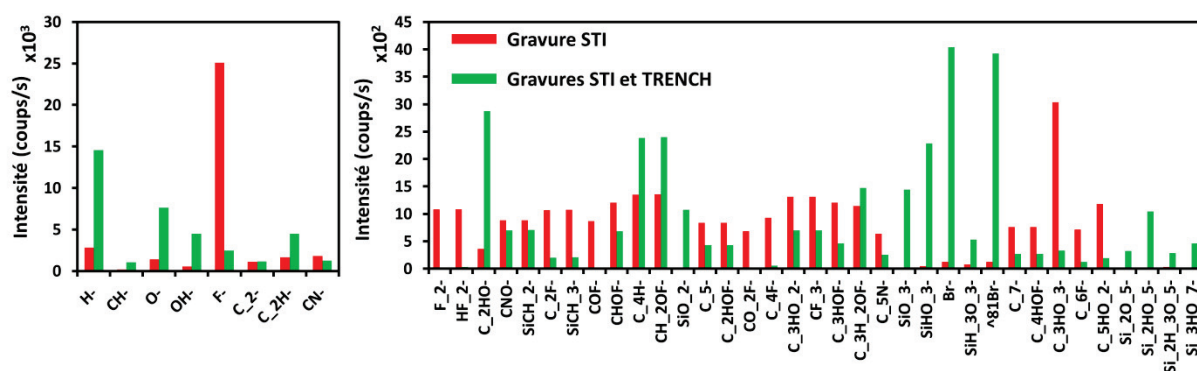
Les analyses ToF-SIMS de la surface de la zone N°5 du wafer après les deux étapes de gravure ont été réalisées avec l'équipement IonToF V et les résultats des analyses ont été traités et fournis par Laurent Dupuy (société BIOPHY RESEARCH). Les conditions expérimentales des acquisitions sont détaillées dans la partie II.3.2.3.

Une sélection des principaux ions observés dans les spectres ToF-SIMS en mode négatif et en mode positif obtenus en surface de la zone N°5 (« masque AHM ») sont représentés respectivement dans les figures Figure IV-15.(a) et Figure IV-15.(b). Dans ces figures, nous avons représenté les principaux ions détectés (selon les critères de sélection définies en II.2.1.3.c) après la gravure « STI » ainsi que ceux détectés après les deux gravures « STI » et « TRENCH », ce qui permet une visualisation directe des principales différences de composition de surface liées à ces deux procédures de gravure différentes.

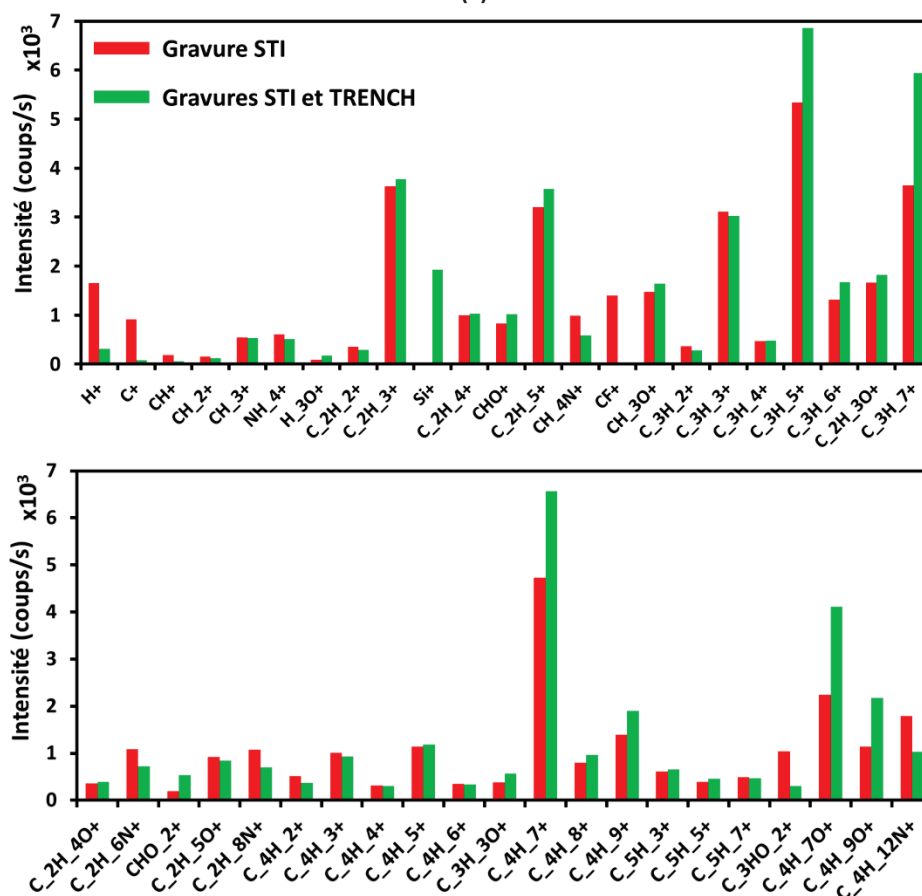
Après la gravure « STI », les spectres ToF-SIMS présentent des ions caractéristiques déjà observés dans l'analyse de référence du matériau AHM (cf IV.1.1.2.a) : ions hydrocarbonés insaturés et saturés ( $CH^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $C_2H_2^+$ ,  $C_2H_3^+$ ,  $C_2H_5^+$ ,  $C_3H_7^+$ ,  $C_4H_9^+$ ...); ions de type  $C_xN^+$  ( $CN^+$  et  $C_5N^+$ ) mais aussi les signatures liées au PDMS ( $SiCH_2^+$ ,  $SiCH_3^+$ ), aux phtalates ( $CHO^+$ ,  $CH_3O^+$ ,  $C_2H_3O^+$  en mode positif, et  $C_2HO^-$ ,  $C_3HO_3^-$  en mode négatif) et aux PFPE ( $COF^-$ ,  $CHO^-$ ,  $C_2HO^-$ ,  $CO_2F^-$ ,  $C_3H_2OF^-$ ,  $C_4HO^-$ ).

Etant donné que la chimie de gravure « STI » est principalement fluorocarbonée (plasma  $CF_4$  et  $CH_2F_2$ ), la surface présente également après cette étape d'intenses signatures fluorées, dont les ions  $F^-$ ,  $F_2^-$ ,  $HF_2^-$ ,  $C_2F^-$ ,  $C_4F^-$ ,  $CF_3^-$  et  $C_6F^-$  en mode négatif et  $CF^+$  en mode positif.

Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », les signatures du matériau AHM restent observées ainsi que des traces de la gravure « STI » (ions  $F^-$ ,  $C_2F^-$ ,  $CF_3^-$ ). La chimie de la gravure « TRENCH » ( $O_2$  et  $HBr$ ) est détectée via les ions  $^{79}Br^-$  et  $^{81}Br^-$  ainsi que par l'augmentation significative de l'intensité relative des ions  $O^-$  et  $OH^-$ . La signature d'un oxyde de silicium est détecté en ToF-SIMS via les ions en mode négatif  $SiO_2^-$ ,  $SiO_3^-$ ,  $SiHO_3^-$ ,  $SiH_3O_3^-$ ,  $Si_2O_5^-$ ,  $Si_2HO_5^-$ ,  $Si_3HO_7^-$  et en positif via l'ion  $Si^+$ . Ce dernier ne peut cependant pas être attribué uniquement à la signature d'un oxyde de silicium car c'est un pic également présent dans le spectre du PDMS.



(a)



(b)

Figure IV-15 : Sélection des principaux ions observés dans les spectres ToF-SIMS obtenus en surface de la zone N°5 (« masque AHM ») soit après la gravure « STI » (histogramme rouge) soit après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH » (histogramme vert) : (a) mode négatif ; (b) mode positif.



En résumé, après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » nous retrouvons la composition chimique de référence du matériau AHM via les ions hydrocarbonés insaturés et saturés de type  $C_xH_y^+$ , les ions de type  $C_xN^+$  et via les signatures liées au PDMS, aux phtalates et aux PFPE détectées par ToF-SIMS et via les hybridations  $C\ sp^2$  et  $C\ sp^3$  du carbone, les liaisons N-C de l'azote et la liaison O-C de l'oxygène par XPS. Les chimies des deux gravures sont également détectées en surface de la zone N°5 du wafer par ToF-SIMS et par XPS (fluor pour la gravure « STI » et oxygène et brome pour la gravure « TRENCH »). Le fluor, l'oxygène et le brome liés aux deux chimies sont donc situés en extrême surface de la zone N°5 du wafer.

De plus la signature de l'oxyde de silicium détecté par ToF-SIMS et par XPS (composante  $SiO_2$  sur le pic Si 2p représenté en Figure IV-11.(a)) après les deux gravures « STI » et « TRENCH » suggère sa présence sur l'extrême surface de la zone N°5 du wafer.

#### IV.1.2 Analyse de la surface du silicium après gravure

La composition chimique de surface du silicium dont il est question dans cette partie correspond à la surface de la zone N°4 du wafer (détaillé dans la partie II.1.2.3.a). Avant les étapes de gravure, le silicium est recouvert par le matériau AHM (pas de résine photosensible supplémentaire sur cette zone). Au cours de la première étape de gravure « STI », le matériau AHM a été entièrement consommé. La seconde étape de gravure « TRENCH » devrait alors permettre de ne graver sélectivement que le silicium.

##### IV.1.2.1 Analyses XPS

Les analyses XPS ont été réalisées sur la surface de la zone N°4 du wafer après la gravure « STI » et après les gravures « STI » et « TRENCH », mais aussi avec et sans l'utilisation du flood gun pour neutraliser les charges de surface. Les conditions expérimentales des acquisitions XPS sont détaillées dans la partie II.3.2.1.a.ii.

Nous représentons en Figure IV-16, les spectres de survol XPS de la surface de la zone N°4 du wafer (« silicium ») après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH ».

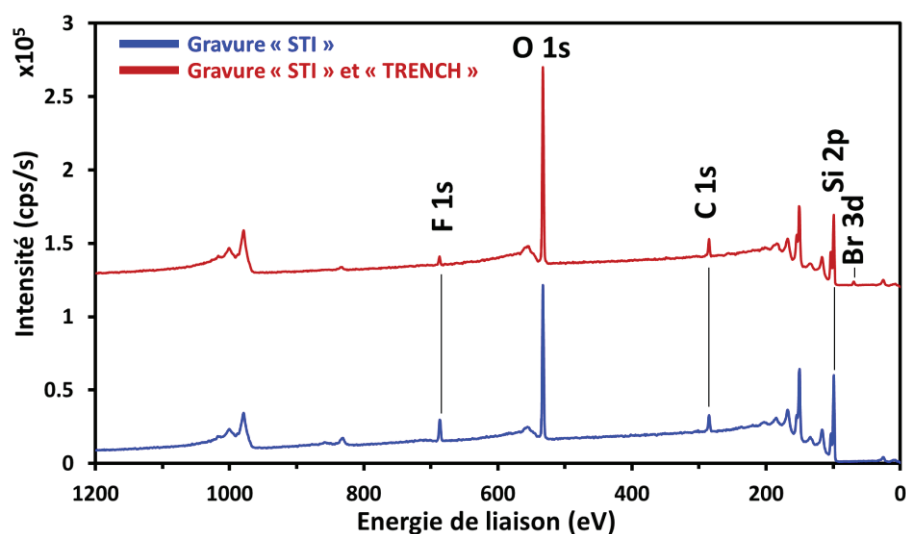


Figure IV-16 : Spectres de survol XPS de la surface de silicium de la zone N°4 du wafer (« silicium ») après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

Pour le spectre de survol XPS de la surface de la zone N°4 (« silicium ») du wafer après la gravure « STI », nous identifions le fluor, l'oxygène, le carbone et le silicium. Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », les mêmes éléments sont identifiés avec en plus du brome, qui est apporté par la chimie de la gravure « TRENCH ». La surface de silicium n'a présenté aucun effet de charge car l'utilisation du flood gun n'a induit aucun décalage énergétique des spectres de survols (idem pour les spectres à haute résolution en énergie).

Afin d'identifier plus précisément la composition chimique de la surface de la zone N°4 du wafer (« silicium ») après les deux étapes de gravure, nous présentons dans les Figure IV-17 à Figure IV-21 respectivement les spectres XPS acquis en haute résolution en énergie du fluor, de l'oxygène, du carbone, du silicium et du brome après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH ». L'ensemble de ces spectres ont été calibrés sur la composante du carbone C 1s située à 285 eV et attribuée à l'environnement chimique C-C / C-H.

Après la gravure « STI », le spectre F 1s de la surface de la zone N°4 du wafer (« silicium ») (Figure IV-17.(a)) présente trois composantes. La composante principale est attribuée à la liaison  $\underline{\text{F}}\text{-C}$  située à 686,8 eV [95]. Les deux autres composantes n'ont pas été clairement identifiées et sont respectivement détectées à 685,7 et 688,7 eV. La liaison  $\underline{\text{F}}\text{-C}$  sur le pic F 1s est également observée via les composantes du pic du carbone C 1s de la Figure IV-19.(a) attribuées aux liaisons  $\underline{\text{C}}\text{-CF}$  et  $\underline{\text{C}}\text{-F}$  qui sont détectées respectivement à 286,6 et 289,3 eV [95]. Ces liaisons sont caractéristiques de la chimie principalement fluorocarbonée liée à la gravure « STI ».

Sur le spectre F 1s de la Figure IV-17.(b), il est noté qu'après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », le pic n'est composé que par une seule composante attribuée à la liaison  $\underline{\text{F}}\text{-C}$  et située à 686,9 eV [95]. De manière similaire, après les deux étapes de gravure, nous détectons les liaisons  $\underline{\text{C}}\text{-CF}$  et  $\underline{\text{C}}\text{-F}$  sur le pic du carbone C 1s de la Figure IV-19.(b) situées respectivement à 286,6 et 289,3 eV [95].

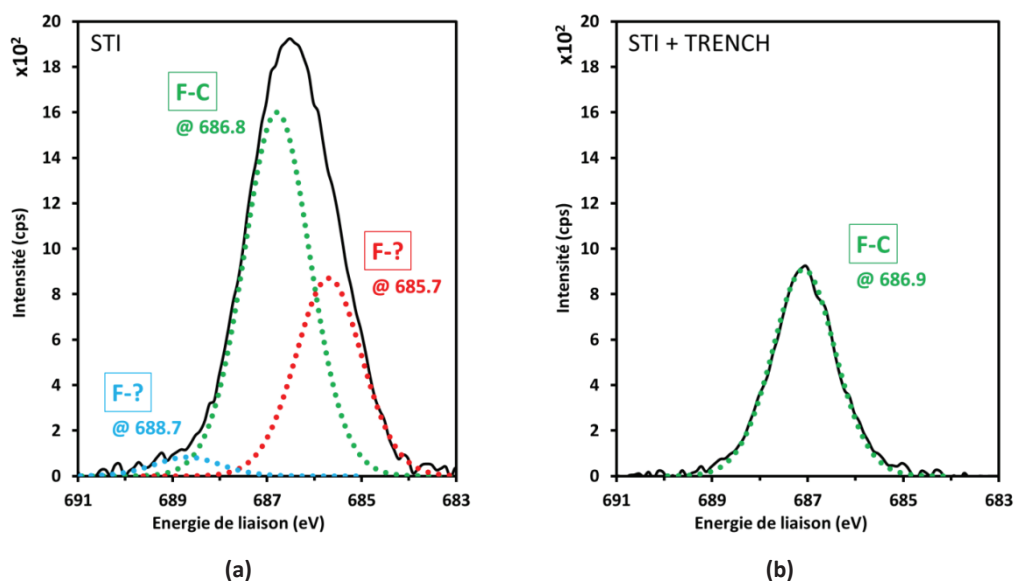


Figure IV-17 : Spectres XPS F 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°4 du wafer (« silicium »), (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

Sur le spectre de l'oxygène O 1s après l'étape de gravure « STI » (Figure IV-18.(a)), le pic peut être décomposé en trois composantes attribuées aux liaisons  $\underline{\text{O}}\text{-H}$ ,  $\underline{\text{O}}\text{-Si}$  et  $\text{H-}\underline{\text{O}}\text{-H}$  respectivement détectées aux énergies de liaisons de 531,7 eV, de 532,6 eV et de 533,4 eV [95]. Les liaisons  $\underline{\text{O}}\text{-Si}$  sont également observées via la composante située à 103,2 eV sur le spectre du silicium Si 2p de la Figure IV-20.(a) qui correspond à du  $\text{SiO}_2$  stœchiométrique. La composante  $\text{H-}\underline{\text{O}}\text{-H}$  est détectée à une énergie de liaison qui peut également être liée à des liaisons  $\underline{\text{O}}\text{-C}$ . Cependant, nous n'avons pas identifié de liaisons  $\underline{\text{C}}\text{-O}$  au niveau du pic du carbone C 1s.

Après cette première étape de gravure, la surface de silicium est donc significativement oxydée. L'oxygène n'étant pas impliqué dans la chimie de gravure « STI », cette détection pourrait être liée à un redépôt de la fine couche de  $\text{SiO}_2$  située entre le masque AHM et le silicium massif, et/ou à une oxydation au contact de l'air.

Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », le pic de l'oxygène O 1s de la Figure IV-18.(b) montre les mêmes composantes que celles identifiées après la gravure « STI », à savoir  $\underline{\text{O}}\text{-H}$ ,  $\underline{\text{O}}\text{-Si}$  et  $\text{H-}\underline{\text{O}}\text{-H}$  détectées approximativement aux mêmes énergies de liaison. Le pic du silicium Si 2p après les deux étapes de gravure de la Figure IV-20.(b) montre à nouveau la composante à 103,2 eV qui correspond à du  $\text{SiO}_2$  stœchiométrique.

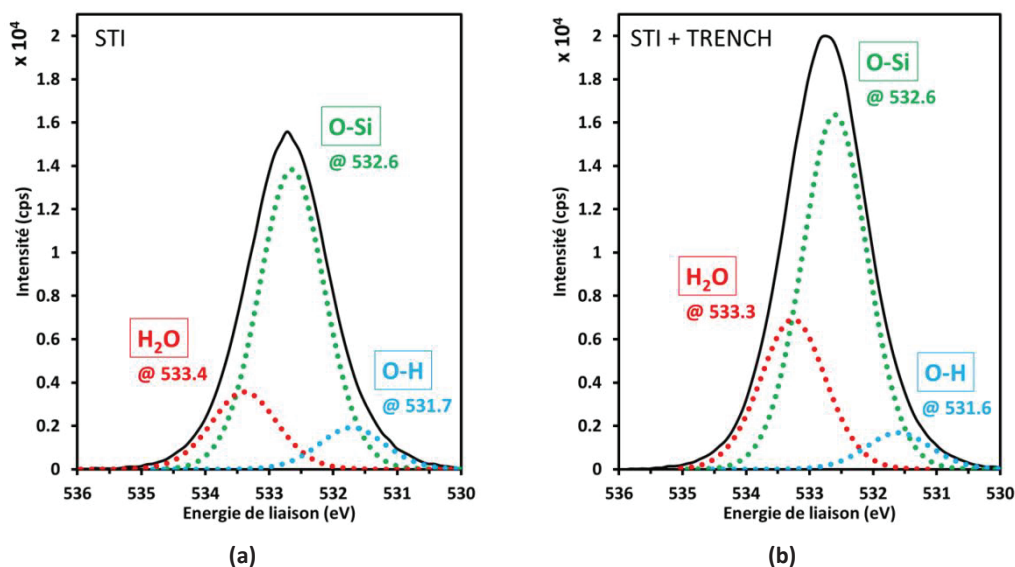


Figure IV-18 : Spectres XPS O 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°4 du wafer (« silicium »), (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

Sur le pic de carbone C 1s après la gravure « STI » (Figure IV-19.(a)), nous identifions en plus des liaisons  $\underline{\text{C}}\text{-CF}$  et  $\underline{\text{C}}\text{-F}$  citées auparavant, la liaison  $\underline{\text{C}}\text{-C}$  /  $\underline{\text{C}}\text{-H}$  à 285 eV ainsi que la liaison  $\underline{\text{C}}\text{-Si}$  détectée à 283,1 eV. La liaison  $\underline{\text{C}}\text{-Si}$  est également observée sur le pic du silicium de la Figure IV-20.(a) avec une détection à une énergie de liaison de 99,3 eV. La liaison  $\underline{\text{C}}\text{-C}$  /  $\underline{\text{C}}\text{-H}$  est caractéristique ici de la contamination hydrocarbonée au contact de l'air. Il n'est également pas étonnant de retrouver la liaison  $\underline{\text{C}}\text{-Si}$  car selon Cardinaud *et al* [100], lors de gravure plasma, le silicium est soumis à un bombardement ionique qui peut sévèrement endommager la surface et des ions du plasma peuvent alors s'implanter et se lier au silicium.

Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », la liaison  $\underline{\text{C}}\text{-Si}$  n'est plus détectée sur les deux pics de photoélectrons C 1s et Si 2p. La seconde gravure n'utilisant pas de chimie carbonée a donc permis d'éliminer les liaisons  $\underline{\text{C}}\text{-Si}$ . Par contre, après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », la liaison  $\underline{\text{C}}\text{-C}$  /  $\underline{\text{C}}\text{-H}$ , attribuée à une oxydation atmosphérique lors de la remise à l'air reste détectée.

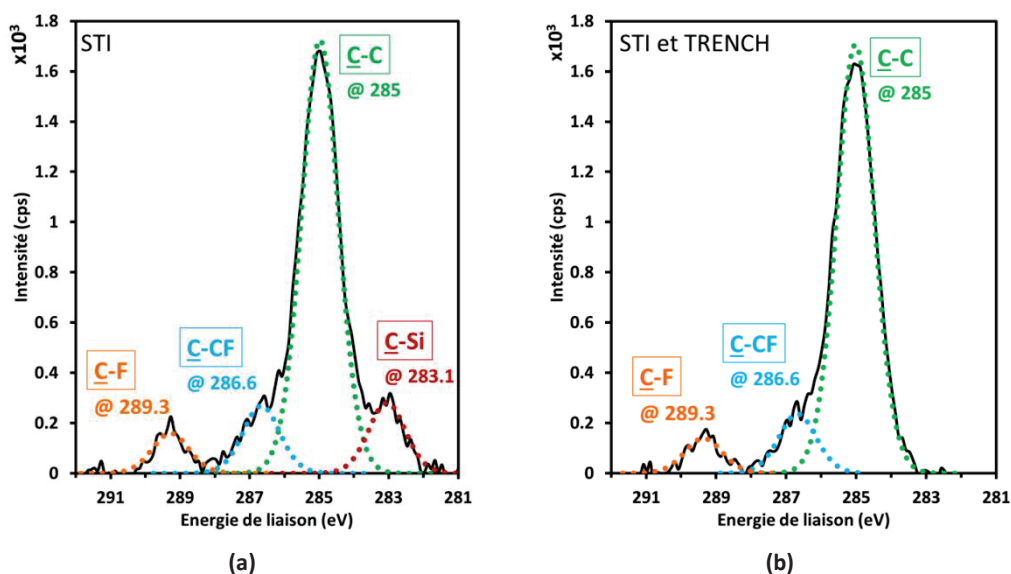


Figure IV-19 : Spectres XPS C 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°4 du wafer (« silicium »), (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

Outre les différentes liaisons précédemment identifiées sur le pic Si 2p du silicium (Figure IV-20), que ce soit après la gravure « STI » ou bien après les deux étapes, nous identifions clairement une forte contribution du silicium massif via les composantes Si-Si  $2p_{3/2}$  et Si-Si  $2p_{1/2}$  détectées respectivement à 98,7 eV et 99,3 eV. La contribution du silicium métallique après les deux étapes de gravure est cependant plus faible que celle après la gravure « STI ». La contribution de  $\text{SiO}_2$  étant, quant à elle, supérieure après les deux étapes de gravure, il semble donc qu'après les deux gravures « STI » et « TRENCH », une couche de  $\text{SiO}_2$  plus épaisse soit présente en surface du silicium massif, ce qui était attendu au vu des connaissances sur la chimie utilisée lors de la gravure « TRENCH ».

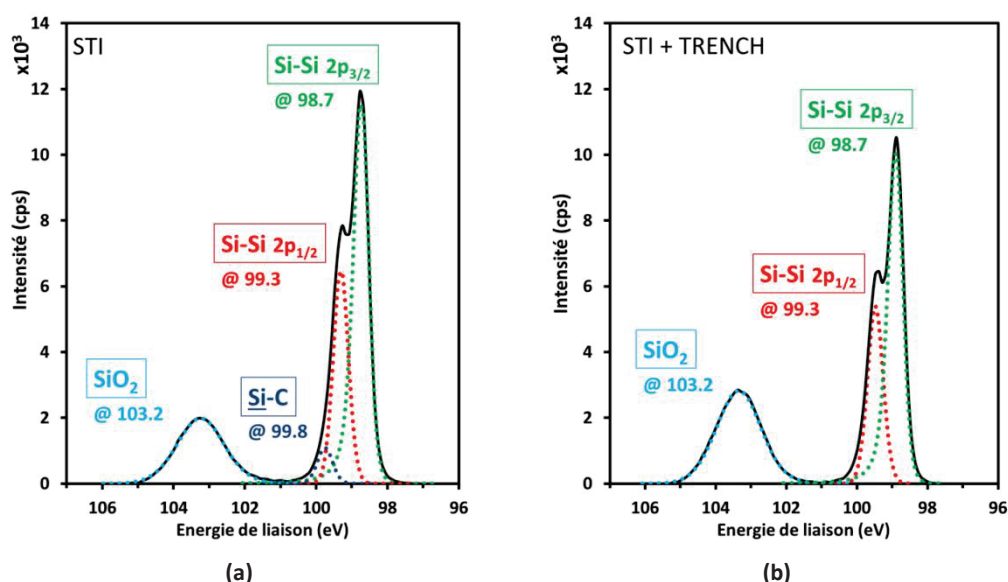


Figure IV-20 : Spectres XPS Si 2p à haute résolution en énergie en surface de la zone N°4 du wafer (« silicium »), (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

La Figure IV-21 présente le spectre XPS du pic du brome Br 3d détecté après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». La décomposition de ce pic est proposée en trois contributions principales qui sont pour chacune la somme des pics  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$  (dû au couplage spin orbite du niveau 3d). La première contribution (en bleu) correspond à la liaison Br-Br dont le pic Br  $3d_{5/2}$  est détecté à une énergie de liaison de 67,8 eV [103]. La deuxième (en vert) correspond à la liaison Br-Si dont le pic Br  $3d_{5/2}$  est situé à 68,9 eV [102]. La troisième (en rouge) correspond à la liaison Br-C dont le pic Br  $3d_{5/2}$  est détecté à 70,1 eV [104] [106]. Il est étonnant de détecter les liaisons Br-Si et Br-C sur le pic du brome alors qu'aucune de ces liaisons n'ont été identifiées respectivement sur le pic du silicium et du carbone.

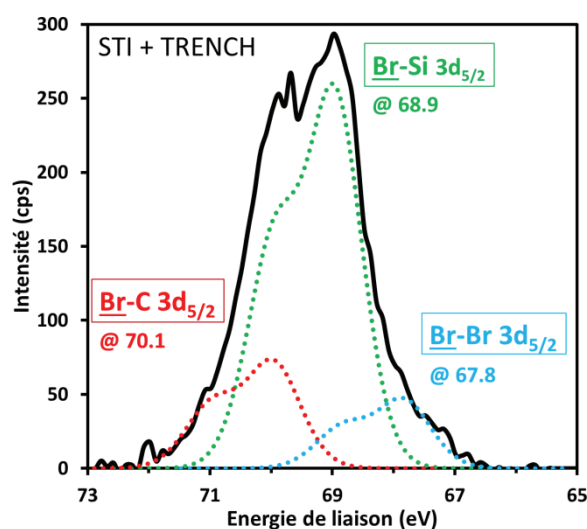


Figure IV-21 : Spectre XPS Br 3d à haute résolution en énergie de la zone N°4 du wafer (« silicium »), (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

En résumé (Figure IV-22), à partir des spectres acquis en haute résolution en énergie, il apparaît clairement que la surface de silicium de la zone N°4 du wafer (« silicium ») est principalement oxydée après la gravure « STI ». Nous retrouvons les liaisons caractéristiques d'une surface de silicium massif (contribution Si-Si sur le pic Si 2p de l'ordre de 34 %) sur laquelle se trouve une couche superficielle de dioxyde de silicium stœchiométrique (contribution  $\text{SiO}_2$  à 103,2 eV sur le pic Si 2p estimée à 11 %). Néanmoins, cette surface contient de nombreuses terminaisons O-H et H-O-H attribuées à la contamination hydrocarbonée au contact de l'air et à de l'humidité, habituellement détectées sur une surface d'oxyde de silicium traitée à partir d'une gravure par plasma à base d' $\text{O}_2$ , comme l'ont indiqué Alam *et al* [107]. Les composés fluorocarbonés utilisés dans la chimie de gravure « STI » sont également détectés dans de faibles proportions en surface (environ 3 %) à partir des contributions  $\text{C-CF}$  et  $\text{C-F}$  sur le pic C 1s et de la liaison  $\text{F-C}$  sur le pic F 1s. De plus, la surface présente une faible contribution (environ 9 %) de liaison C-C / C-H attribuées à des résidus de gravure ou à la contamination hydrocarbonée au contact de l'air. De plus, sur les pics C 1s et Si 2p, la détection de la liaison Si-C suggère l'implantation d'ions carbonés lors de la gravure qui se sont ensuite liés aux atomes de silicium du bulk. Ils ne sont néanmoins présents qu'en de très faibles proportions (environ 2 %).

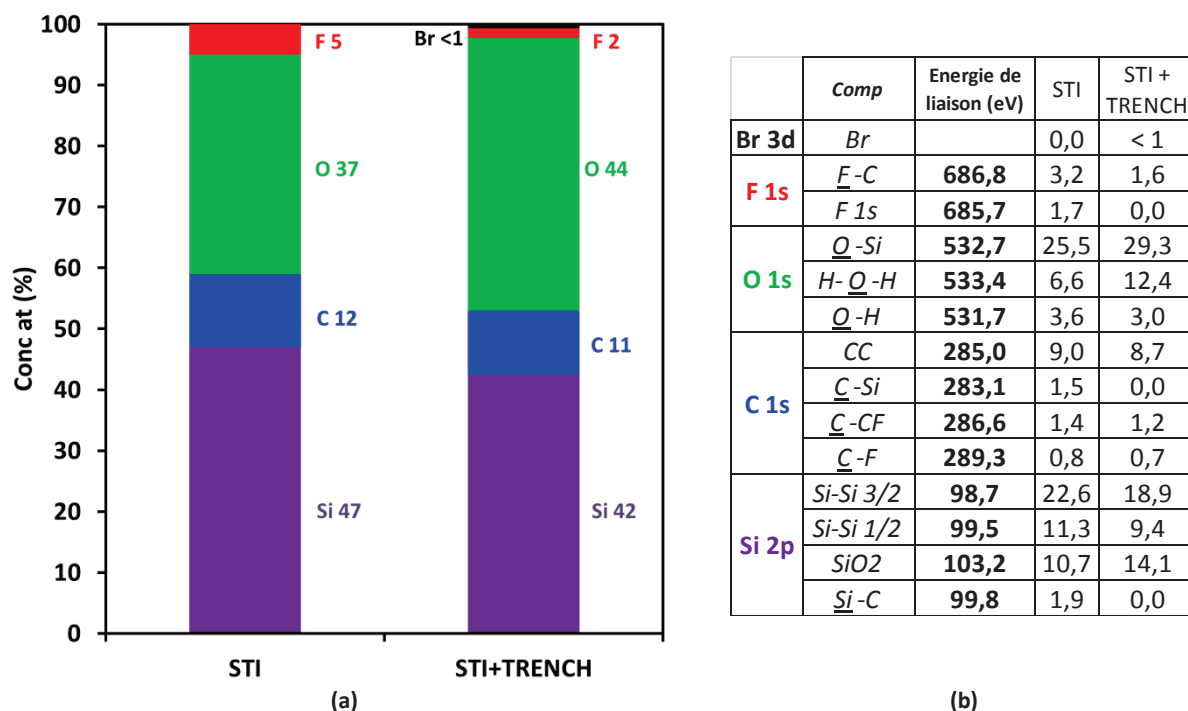


Figure IV-22 : Composition atomique (en pourcentage atomique) de la surface de la zone N°4 après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques.

Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », la composition chimique de la surface de la zone N°4 du wafer (« silicium ») est relativement proche que celle après la gravure « STI ». Cependant l'utilisation d'une chimie à base d'O<sub>2</sub> et de HBr pour la gravure « TRENCH » a mené à une plus grande concentration atomique de la contribution O-Si-O (+4 %) en surface. La couche de SiO<sub>2</sub> est plus épaisse car, d'une part, la contribution de la composante SiO<sub>2</sub> au pic Si 2p est plus importante (+3 %) et, d'autre part, celle du silicium massif est moins importante (-6 % par rapport à après la gravure « STI »). La contribution H-O-H du pic O 1s a également augmenté (+5 %) alors que celle de O-H est quasiment resté identique (-1 %). Les observations réalisées sont similaires à celles d'Alam *et al* [107] pour cette dernière étape de gravure. Les analyses XPS ont également révélé une très faible présence de résidus liés au bromée (< 1 %). Étonnamment, des résidus de la première chimie (C-F et C-CF sur C 1s et F-C sur F 1s) sont détectés dans de faibles proportions (≈ 2 %). La contribution C-Si a été éliminée au cours de l'étape finale de gravure, ce qui prouve bien que c'est le bombardement ionique de la première gravure qui a impacté la formation de carbure de silicium. Comme pour la gravure « STI », la contamination hydrocarbonée au contact de l'air est observée via la contribution C-C / C-H du pic C 1s.

Dans la suite, nous présentons les résultats des caractérisations par ToF-SIMS de la surface de la zone N°4 du wafer (« silicium ») afin d'obtenir des informations complémentaires à celles déjà obtenues par XPS.



### IV.1.2.2 Analyses ToF-SIMS

Les analyses ToF-SIMS de la surface de la zone N°4 du wafer (« silicium ») après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH » ont été réalisées avec l'équipement IonToF V et les résultats des analyses ont été traités et fournis par Laurent Dupuy (société BIOPHY RESEARCH). Les conditions expérimentales sont détaillées dans la partie II.3.2.1.a.ii. Comme dans le cas des spectres présentés dans la partie IV.1.1.2.b (surface de la zone N°5 du wafer après gravure), nous représentons dans la Figure IV-23 une sélection des principaux ions observés (selon les critères de sélection définies en II.2.1.3.c) dans les spectres ToF-SIMS en mode négatif et en mode positif obtenus en surface de la zone N°4 (« silicium ») après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH », afin d'identifier les principales différences de composition de surface liées à ces deux procédures de gravure différentes.

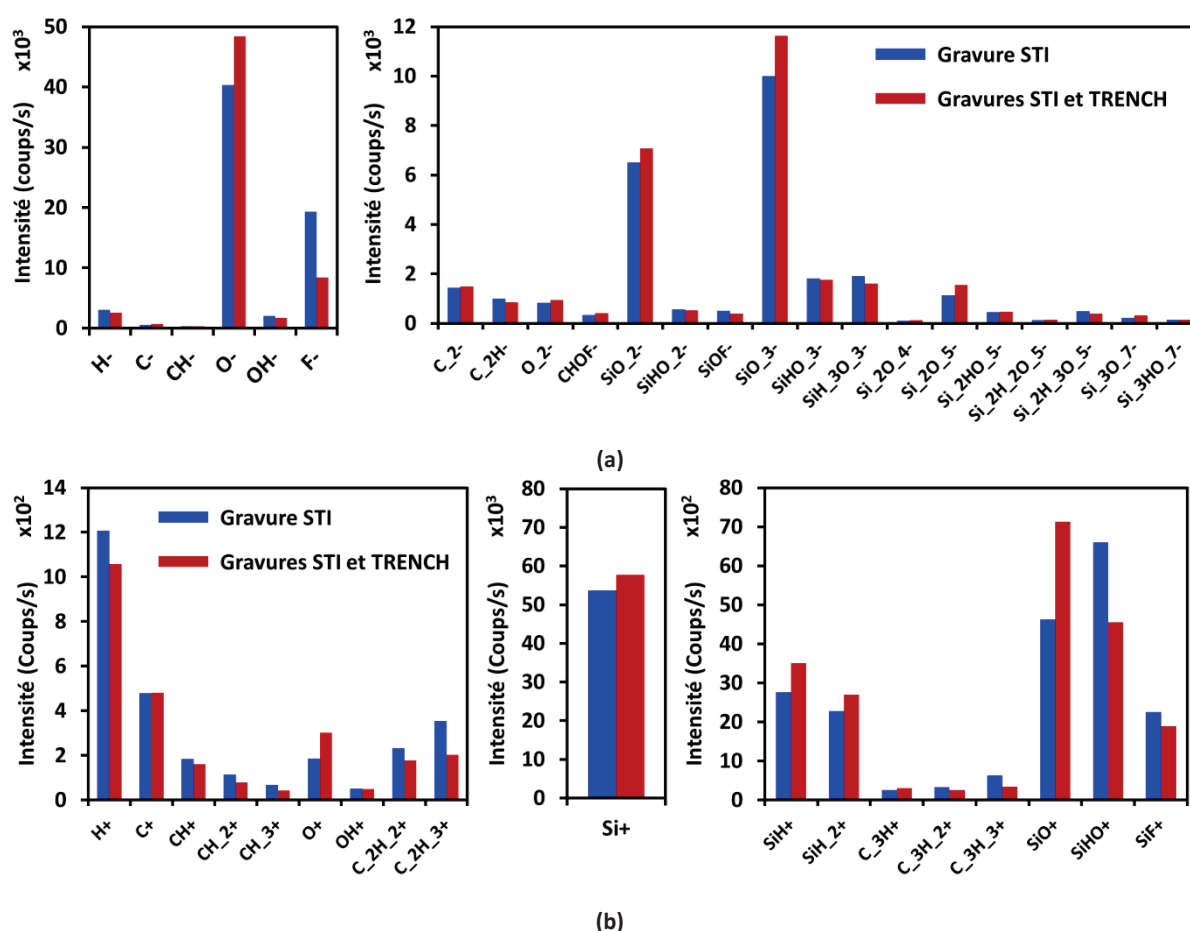


Figure IV-23 : Sélection des principaux ions observés dans les spectres ToF-SIMS obtenus en surface de la zone N°4 du wafer (« silicium ») soit après la gravure « STI » (histogramme bleu) soit après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH » (histogramme rouge) : (a) mode négatif ; (b) mode positif.



Au niveau des ions secondaires en mode négatif et en mode positif (représentés en Figure IV-23), nous pouvons noter que la surface de la zone N°4 du wafer (« silicium ») présente de très fortes similitudes après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH ». En effet dans les deux cas, nous détectons les ions secondaires en mode négatif typiques d'une couche d'oxyde de silicium tels que les ions  $O^-$ ,  $SiO_2^-$ ,  $SiO_3^-$  qui sont très intenses et également les ions  $O_2^-$ ,  $Si_2O_5^-$ ,  $Si_3O_7^-$  qui sont moins intenses (à noter qu'il y a également des ions de type  $Si_xO_yH_z^-$ ). Pour ce qui concerne les ions en mode positif, cette couche est identifiée par les ions  $Si^+$  et  $SiO^+$  et  $SiOH^+$ . L'intensité relative de l'ensemble de ces ions reste globalement plus élevée pour les deux gravures « STI » et « TRENCH », ce qui est logique au vu de la chimie utilisée pour la gravure « TRENCH ». Ces observations concordent bien avec celles réalisées par XPS (concentration atomique de la contribution O-Si-O plus importante après les deux gravures « STI » et « TRENCH »). La signature de la contamination hydrocarbonée au contact de l'air est également détectée pour les deux cas via les ions  $C_xH_y^{+/-}$  comme identifié par XPS. Cependant, ces ions ont une intensité relative plus importante sur la surface après gravure « STI » par ToF-SIMS alors qu'en XPS la contribution C-C / C-H a une concentration atomique identique pour les deux cas (9%).

La chimie de la gravure « STI » est également observée via l'ion  $F^-$  en mode négatif. L'intensité relative de ce pic est cependant moins élevée après les deux gravures, ce qui suggère la présence de traces liées à la chimie « STI » en plus grande quantité après la gravure « STI », confirmant ainsi les données XPS. A noter que l'ion  $SiF^+$  est détecté tant après la gravure « STI » qu'après les gravures « STI » et « TRENCH ». Cependant, sur le pic Si 2p en XPS (cf. Figure IV-20), aucune contribution  $Si-F$  n'a été détectée. D'après Cardinaud *et al* [100], il a déjà été observé que la gravure du silicium par des ions fluorocarbonés est à l'origine de la formation d'espèces comme  $SiF_4$  et  $SiOF$  (composés volatiles). Il n'est donc pas étonnant de retrouver des traces de  $SiF$ , notamment en ToF-SIMS qui permet une analyse à plus haute sensibilité de détection qu'en XPS. Le brome n'étant pas détecté par ToF-SIMS (profondeur d'information <nm) mais détecté par la technique XPS (profondeur d'information de quelques nm), cela suggère donc que le brome de la chimie de la gravure « TRENCH » a été implanté en profondeur dans le silicium lors de la gravure.

Les zones N°5 et N°4 du wafer ont été considérées comme des zones de références car elles ne contiennent aucun motif d'architecture et sont de grandes dimensions (3x3 mm<sup>2</sup>) ceci afin de faciliter l'utilisation de large sonde de détection par les techniques utilisées. L'aspect multitechnique, qui permet d'offrir une approche complémentaire nous a permis de déterminer plus précisément la composition chimique de surface de ces deux zones du wafer. Les analyses par XPS et par ToF-SIMS de la surface de la zone N°5 (« masque AHM ») avant et après les deux gravures ainsi que celle de la zone N°4 (« silicium ») après les deux gravures ont permis de déterminer séparément leur composition chimique de surface. Dans la suite, nous avons comparé les compositions chimiques des surfaces des zones de références (zones N°5 et N°4) aux compositions chimiques de surface des matériaux de zones avec des motifs d'architectures (zone N°46 – définie par le masque photolithographique détaillé en II.1.2.2) afin de déterminer si la gravure des motifs a un impact potentiel sur les compositions chimiques de surface. Ainsi la composition chimique de surface de la zone N°4 (« silicium ») sera comparée à la composition chimique de surface de fond de tranchée dans le silicium et celle de la zone N°5 (« masque AHM ») sera, quant à elle, comparée à la composition chimique de surface du haut de ligne sur le matériau AHM.

## IV.2 Analyse de la gravure des structures avec motifs de grandes dimensions (200 $\mu\text{m}$ )

Les chimies de surface obtenues après gravure « STI » et après les gravures « STI » et « TRENCH » ayant été caractérisées pour les zones N°5 (« masque AHM ») et N°4 (« silicium ») du wafer, nous souhaitons étudier l'effet de la gravure dans le cas de structures avec motifs. Dans un premier temps, nous allons considérer dans cette partie des structures présentant une alternance de lignes et de tranchées de largeurs équivalentes de 200  $\mu\text{m}$ , soit une dimension suffisante pour permettre des analyses XPS et ToF-SIMS directes en surface de lignes et de tranchées. La zone du wafer qui y correspond est la zone N°46 et la ligne devrait être constituée de matériau AHM et le fond de tranchée de silicium (voir II.1.2.3.c et Figure IV-24).

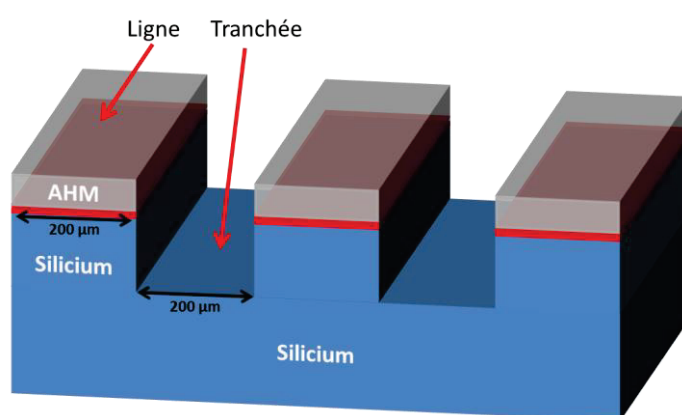


Figure IV-24 : Vue 3D schématisée de la zone N°46 du wafer étudié et identification de la ligne et de la tranchée.

Les conditions expérimentales des caractérisations XPS et ToF-SIMS sont détaillées respectivement dans les parties II.3.2.1.a.iii et II.3.2.3.c.

### IV.2.1 Analyses XPS

Les spectres de survols acquis sur chacune des surfaces de la zone N°46 sont tout d'abord représentés afin d'identifier les principaux éléments en surface de la ligne et du fond de tranchée après gravure « STI » et après les gravures « STI » et « TRENCH ». Nous présenterons ensuite les spectres XPS acquis en haute résolution en énergie afin de déterminer les différentes liaisons entre ces éléments.

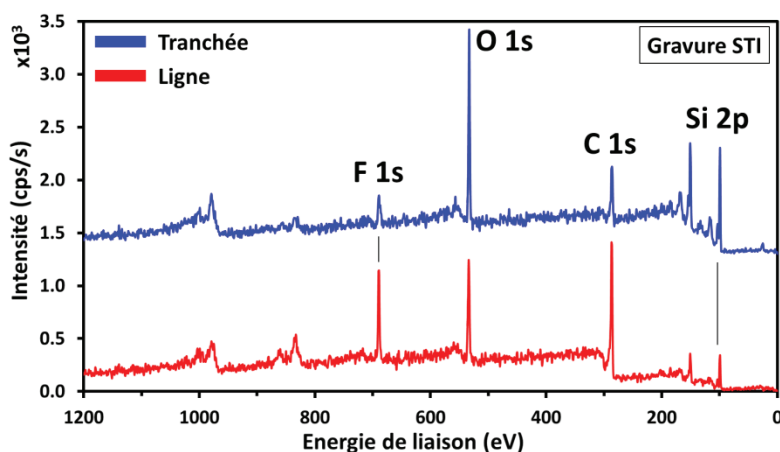
#### IV.2.1.1 Spectres de survols

Les spectres XPS de survols de la ligne (a priori AHM) et de la tranchée (a priori silicium) après gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » sont respectivement représentés en Figure IV-25.(a) et Figure IV-25.(b).

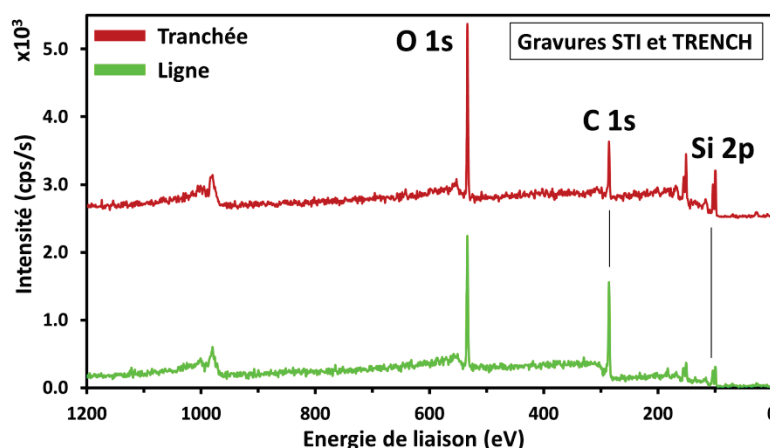
Après la gravure « STI », les surfaces de la ligne et du fond de tranchée sont principalement constituées de fluor, d'oxygène, de carbone et de silicium. Le silicium et l'oxygène présents en surface de la ligne ont toutefois des concentrations atomiques moins importantes (< 1 % pour le silicium et 18 % pour l'oxygène) que dans le cas de la surface du fond de tranchée (respectivement 32 % et 30 %). Inversement les concentrations atomiques du carbone et du fluor sont plus importantes sur la surface de la ligne (respectivement 68 % et 13 %) que sur la surface du fond de la tranchée (respectivement 31 % et 7 %).

Après les deux gravures « STI » et « TRENCH », les surfaces de la ligne et du fond de la tranchée sont principalement constituées d'oxygène, de carbone et de silicium. Le silicium détecté en surface de la ligne est présent dans une plus faible concentration atomique (5 %) par rapport au silicium détecté en surface du fond de tranchée (30 %). L'oxygène est quant à lui présent dans des concentrations atomiques proches sur la surface de la ligne et sur la surface du fond de la tranchée (respectivement 31 % et 37 %). Le carbone a une concentration atomique plus importante sur la surface de la ligne (64 %) par rapport à la surface du fond de la tranchée (33 %). Il y a cependant des traces de fluor et de brome que nous décrivons plus précisément sur les spectres acquis en haute résolution en énergie.

Avec ces données, nous pouvons déjà noter que la composition chimique de la surface de la ligne est relativement proche, avec néanmoins une détection supplémentaire du silicium, de celle de la surface de la zone N°5 (« masque AHM ») après gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » (cf. partie IV.1.1.1.b et Figure IV-12). De manière similaire, la composition chimique de la surface du fond de la tranchée est relativement proche, avec néanmoins une concentration atomique plus importante de carbone, de celle de la surface de la zone N°4 (« silicium ») après gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » (cf. partie IV.1.2.1 et Figure IV-22).



(a) Après la gravure « STI »



(b) Après les gravures « STI » et « TRENCH »

Figure IV-25 : Spectres de survols XPS de la surface de la ligne de la zone N°46 (a priori AHM) et de la surface d'un fond de tranchée (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » et (b) après les gravures « STI » et « TRENCH ».

#### IV.2.1.2 Spectres à haute résolution en énergie

Nous comparons dans un premier temps les pics de photoélectrons de la ligne après gravure « STI » avec ceux détectés après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». De la même manière, les pics XPS du fond de la tranchée après chaque procédure de gravure sont ensuite comparés.

Il est important de noter que les analyses XPS ont été réalisées avec et sans l'utilisation du flood gun dont le rôle est de neutraliser les charges en surface. Les spectres acquis en haute résolution en énergie avec et sans flood gun permettent donc de révéler l'existence d'un effet de charge différentiel. L'effet de charge a été détecté tant sur la ligne que sur le fond de la tranchée. Il est par ailleurs qualifié de différentiel car lors de l'utilisation du flood gun, une partie du spectre se décale de plusieurs eV (neutralisation des charges), alors que l'autre partie se décale très peu (de quelques eV uniquement – quasi conducteur). L'effet de charge différentiel n'est pas observé de manière identique pour tous les éléments chimiques d'une même surface : le pic Si 2p se décale de -0,15 eV contre -3,7 eV pour le pic C 1s de la tranchée. Cette différence peut être expliquée notamment dans le cas d'analyse d'une surface inhomogène.

La Figure IV-26 présente l'effet de charge différentiel des pics O 1s et Si 2p dans le cas d'une analyse d'une ligne après la gravure « STI ». Sur ces deux spectres, nous pouvons clairement visualiser que la neutralisation des charges de surface implique un décalage énergétique différentiel. L'ensemble des spectres XPS haute résolution en énergie des surfaces de la ligne et du fond de la tranchée avec et sans l'utilisation du flood gun après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » sont illustrés en

Annexe 5.

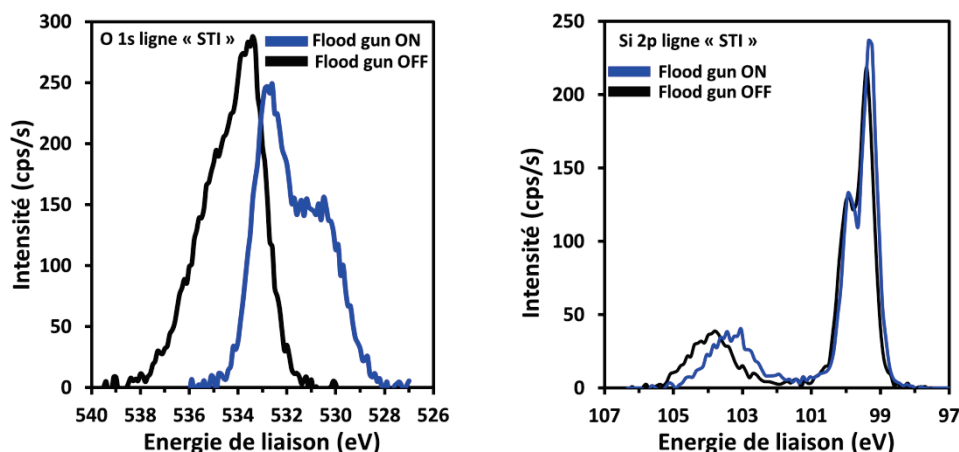


Figure IV-26 : Exemples de l'effet de charge différentiel sur le pic O 1s et Si 2p d'une ligne après la gravure « STI » sur la zone N°46 du wafer (en noir : spectres obtenus sans flood gun ; en bleu, spectres obtenus avec flood gun).

Afin de réaliser la décomposition des pics XPS de la ligne et du fond de la tranchée, l'ensemble des pics présentés dans la suite correspondent à ceux acquis avec l'utilisation du flood gun (mode flood gun ON) pour neutraliser l'effet de charge en surface. Ils ont été calibrés sur la composante Si-Si  $2p_{3/2}$  à 99,3 eV du pic Si 2p, car c'est la seule composante sur l'ensemble des pics à ne subir qu'un léger décalage en énergie avec et sans l'application du flood gun (Figure IV-26).

#### IV.2.1.2.a Décomposition des pics XPS de la ligne

Nous présentons dans les figures Figure IV-27 à Figure IV-31 les spectres XPS à haute résolution en énergie du fluor, de l'oxygène, du carbone, du silicium et du brome après la gravure « STI » mais également après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH », dans le cas d'une ligne de la zone N°46 du wafer (a priori AHM).

Le pic F 1s de la Figure IV-27 après gravure « STI » présente, de manière similaire au cas de la surface de la zone N°5 (« masque AHM ») (cf. Figure IV-7), deux composantes principales attribuées aux liaisons F-C  $sp^3$  et F-C  $sp^2$ . Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », les liaisons F-C ont été presque totalement éliminées contrairement au cas de la surface de la zone N°5 (cf. Figure IV-7) et le fluor se trouve sous forme de traces qui ne sont pas quantifiables par XPS.

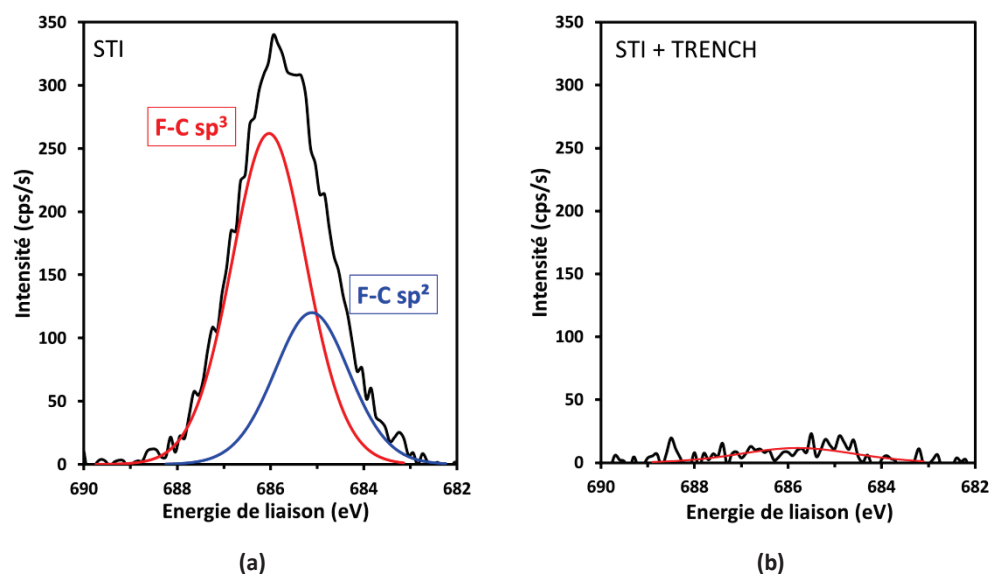


Figure IV-27 : Spectre XPS F 1s à haute résolution en énergie en surface d'une ligne de la zone N°46 de wafer (a priori AHM) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

Le pic O 1s (Figure IV-28) présente un effet de charge différentiel et il a fallu décomposer le pic en injectant les contributions provenant à la fois de la surface de la zone N°4 (référence silicium) et de la surface de la zone N°5 (référence AHM) déterminées dans les parties précédentes (respectivement IV.1.1.1.b et IV.1.2.1). La détection de silicium sur la ligne est plus que probablement à l'origine de l'effet de charge différentiel observé. Les atomes d'oxygène peuvent être liés à la fois à du silicium et à du carbone du masque AHM, comme nous l'avons identifié lors des analyses en surface des zones de références N°5 (Figure IV-8) et N°4 (Figure IV-18) du wafer. Le matériau AHM étant un isolant et le silicium étant un matériau conducteur, les deux liaisons (O-Si et O-C) vont alors subir un décalage en énergie différent lors de l'utilisation du flood gun pour neutraliser les charges en surface.

Après la gravure « STI », en injectant les contributions provenant à la fois de la surface de la zone N°4 (référence silicium) et de la surface de la zone N°5 (référence AHM), le pic O 1s se décompose en trois composantes H-O-H, O-Si et O-H attribuées à une surface de silicium et en trois composantes O=C, O-C et O-H attribuées à la surface du matériau AHM. La liaison O-Si de la contribution de la zone N°4 (partie silicium) a une intensité plus importante que les liaisons O=C et O-C de la contribution de la zone N°5 (partie AHM), ce qui peut notamment signifier que le silicium est plus présent en surface que le carbone.

Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », la contribution de la zone N°5 (partie AHM) est la plus intense. Les liaisons O-C et O=C présentent en effet des intensités plus grandes par rapport aux liaisons après la gravure « STI ». De plus, la liaison O-C présente une intensité bien plus importante que celle de la liaison O-Si (partie silicium). Le traitement plasma durant la gravure « TRENCH » a donc préférentiellement mené à une réaction avec les atomes de carbone.

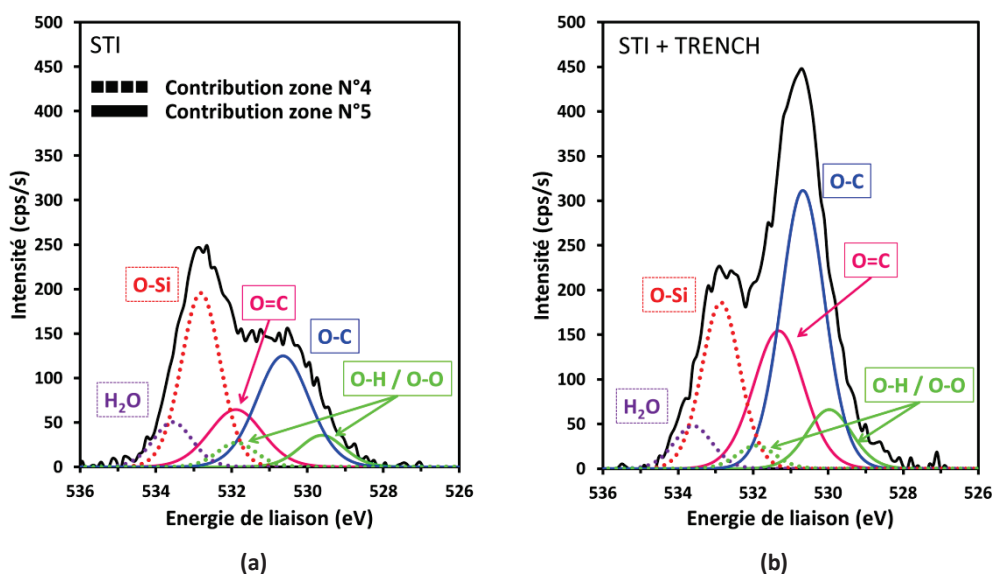


Figure IV-28 : Spectres XPS O 1s à haute résolution en énergie en surface d'une ligne de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». « Contribution zone N°4 » et « contribution zone N°5 » correspondent aux contributions identifiées sur la référence silicium (surface de la zone N°4) et sur la référence AHM (surface de la zone N°5).

Le pic de carbone C 1s (Figure IV-29) présente des résultats assez similaires à ceux du carbone de la surface de la zone N°5 (référence AHM) (Figure IV-9). Après la gravure « STI », nous retrouvons en effet la structure initiale du masque avec les deux hybridations C  $sp^2$  et C  $sp^3$ . Les liaisons  $\underline{C}-O$  et  $\underline{C}=O$  également observés sur le pic O 1s sont caractéristiques de la contamination hydrocarbonée au contact de l'air avec également la possibilité d'une incorporation d'oxygène lors de la gravure de la fine couche de  $SiO_2$  initialement présente entre le masque AHM et le silicium massif. Des signatures de la chimie de gravure se retrouve également via la détection des liaisons  $\underline{C}-F$ ,  $\underline{CF}_2$ ,  $\underline{CF}_3$  et  $\underline{C}=C-F$ .

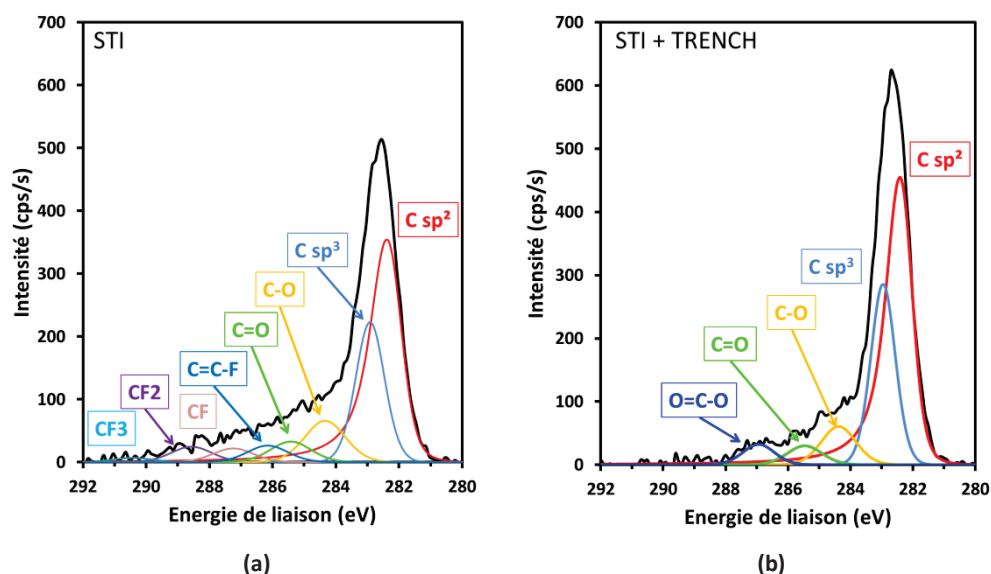


Figure IV-29 : Spectre XPS C 1s à haute résolution en énergie en surface d'une ligne de la zone N°46 de wafer (a priori AHM) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».



Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », le pic de carbone est à nouveau décomposé en liaisons C sp<sup>2</sup> et C sp<sup>3</sup>, caractéristiques du matériau AHM et en liaisons C-O, C=O et O-C=O. Ces liaisons correspondent bien à la surface du matériau AHM après gravure par une chimie à base d'O<sub>2</sub>. Les différentes liaisons C-F<sub>x</sub> créées lors de la gravure fluorée « STI » ont été éliminées entièrement au cours la seconde étape de gravure (gravure « TRENCH »).

Comme nous avons pu le noter à partir des spectres de survol, la surface de la ligne de la zone N°46 du wafer (a priori AHM) contient du silicium. La Figure IV-30 présente les spectres à haute résolution en énergie Si 2p après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH ». Après la gravure « STI », le pic Si 2p est principalement composé du signal du silicium métallique. Il y a toutefois également des composantes liées à de sous oxyde notée Si<sup>x+</sup> avec x= {1, 2, 3} et correspondant au nombre d'atomes d'oxygène liés au silicium. Le SiO<sub>2</sub> (Si<sup>4+</sup>) est également détecté et plus intense que ces pics Si<sup>x+</sup>. Ces sous-oxydes pourraient être des résidus de la fine couche de SiO<sub>2</sub> lors de la gravure de la tranchée. Il est également possible que du silicium métallique de la tranchée ait été redéposé sur le matériau AHM puis, lors de la remise à l'air de l'échantillon, ait pu réagir avec l'oxygène de l'air.

Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », les mêmes composantes ont été identifiées. Cependant, le signal du silicium métallique (Si-Si<sub>3/2</sub> et Si-Si<sub>1/2</sub>) est moins intense qu'après la seule gravure « STI ». Les composantes Si<sup>2+</sup> et Si<sup>3+</sup> sont quant à elles plus intenses. Nous n'observons pas de différence significative pour SiO<sub>2</sub> et Si<sup>+</sup> entre les deux procédures de gravure. L'apport d'oxygène via la gravure « TRENCH » peut expliquer l'incorporation supplémentaire d'oxygène ce qui a favoriser la formation de sous-oxydes (augmentation des intensités des signatures Si<sup>2+</sup> et Si<sup>3+</sup>) ce qui induit la diminution de l'intensité du signal du silicium métallique.

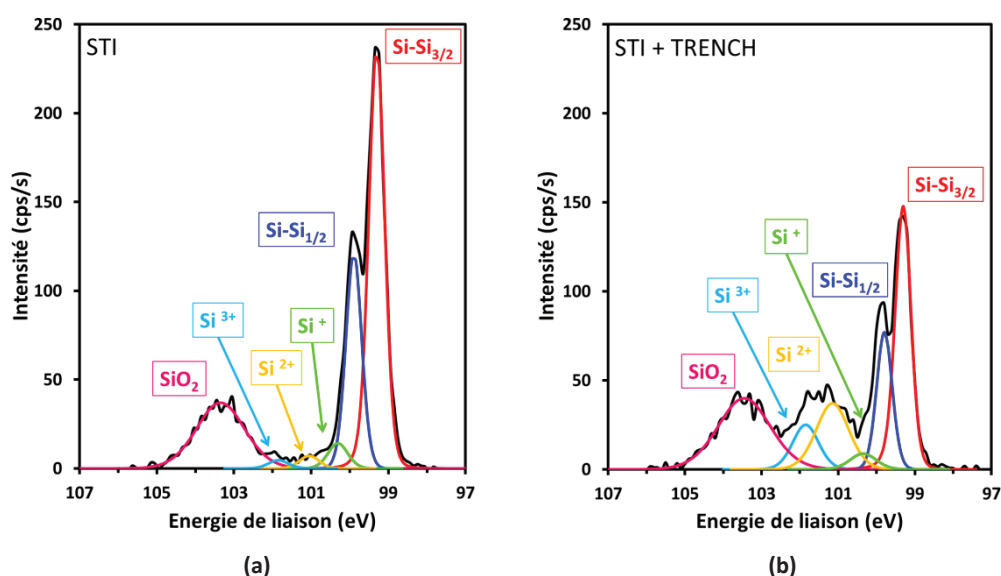


Figure IV-30 : Spectre XPS Si 2p à haute résolution en énergie en surface d'une ligne de la zone N°46 de wafer (a priori AHM) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».



Le pic XPS du brome Br 3d est présenté en Figure IV-31. Le brome est apporté par la chimie de la gravure « TRENCH » sur la surface de la ligne de la zone N°46 du wafer (a priori AHM). Les deux contributions identifiées sur le pic correspondent à la somme des composantes  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$  des liaisons Br-C et Br-Br. Le signal du pic est très bruité, ce qui indique que le brome n'est présent qu'en très faible concentration atomique (voir en Figure IV-32). Ces deux liaisons sont caractéristiques de la réaction du brome avec une surface de carbone amorphe hydrogéné, comme nous l'avons présenté dans la partie IV.1.1.1.b dans le cadre de l'étude de la zone N°5 du wafer (référence AHM).

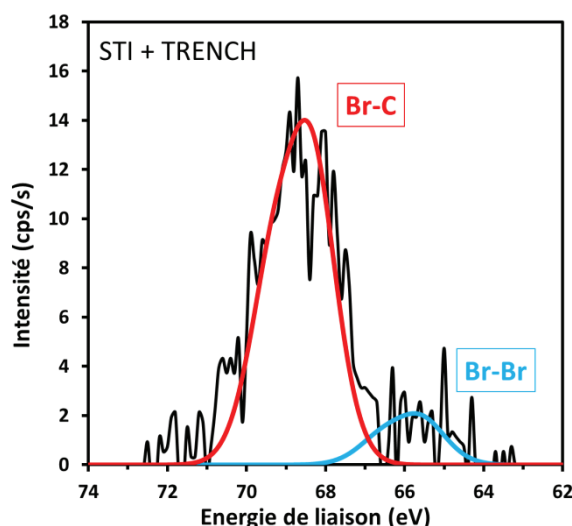
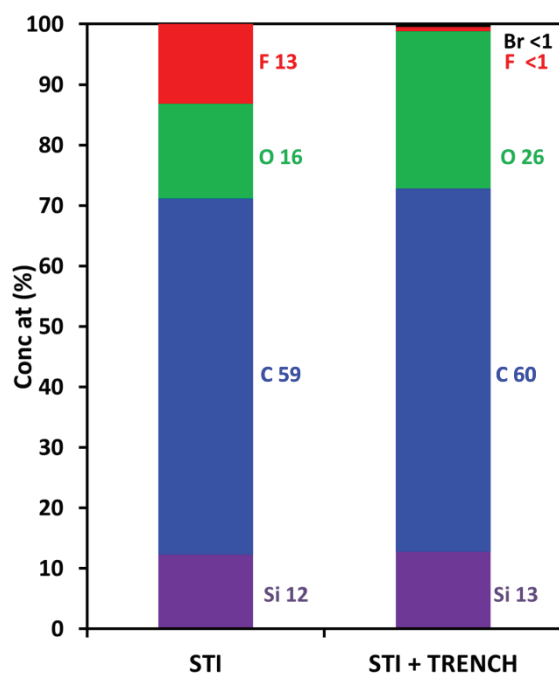


Figure IV-31 : Spectre XPS Br 3d à haute résolution en énergie en surface d'une ligne de la zone N°46 de wafer (a priori AHM) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

Nous résumons les concentrations atomiques de l'ensemble des liaisons identifiées sur les spectres à haute résolution en énergie en Figure IV-32.

Après la gravure « STI », il apparaît que la composition chimique en surface d'une ligne de la zone N°46 du wafer (a priori AHM) soit proche de celle de la surface de la zone N°5 du wafer (référence AHM), notamment via la détection des hybridations C  $sp^2$  et C  $sp^3$  du carbone (respectivement 29,1 % et 13,9 %), via la détection du fluor (13 %) lié à la chimie de la gravure « STI » et impliquant des liaisons avec le carbone : CF (1,9 %), CF<sub>2</sub> (2,2 %), CF<sub>3</sub> (0,6 %) et C=C-F (2,3 %). En complément, nous avons noté une détection significative de silicium métallique (8,8 %) et de silicium oxydé avec différents états d'oxydations (Si<sup>4+</sup> à 2,7 % et Si<sup>x+</sup> – avec x= 1, 2 et 3 – de l'ordre de 0,7 %) qui ne sont initialement pas détectés en surface de la zone N°5 (référence AHM). De plus, l'oxygène détecté en surface présente deux types de contributions liées à des matériaux de nature électrique différente (isolante et conductrice), comme observé par l'effet de charge différentiel (Figure IV-18). Les liaisons de l'oxygène liées à la contribution isolant, à savoir O-C (4,7 %), O=C (2,4 %) et O-H / O<sub>2</sub> (1,1 %), sont identiques à celles détectées en surface de la zone N°5 du wafer (référence AHM), alors que celles liées à la contribution conductrice, à savoir O-Si (5,4 %), H-O-H (1,4 %) et O-H / O<sub>2</sub> (0,8 %), sont identiques à celles détectées en surface de la zone N°4 du wafer (référence silicium). Nous pouvons noter que la concentration atomique des liaisons O-Si est plus importante que celle des liaisons O-C qui sont pourtant pour ces dernières, caractéristiques de l'incorporation d'oxygène sur une surface d'un matériau AHM après gravure « STI » (Figure IV-12).



(a)

	Comp	Energie de liaison (eV)	STI	STI + TRENCH
Br 3d	Br	/	0,0	0,5
F 1s	F-C sp3	686,0	9,0	0,7
	F-C sp2	685,1	4,1	0,0
O 1s	O=C	531,9	2,4	5,9
	O-H / O2	529,6	1,1	2,3
	O-C	530,7	4,7	10,3
	O-Si	532,8	5,4	5,4
	H2O	533,6	1,4	1,4
	O-H / O2	531,9	0,8	0,8
	C sp2	282,3	29,1	34,1
	C sp3	282,9	13,9	16,3
C 1s	CF2	288,6	2,2	0,0
	CF3	290,4	0,6	0,0
	C-O	284,3	5,8	4,9
	C=O	285,4	2,9	2,4
	CF	287,2	1,9	0,0
	O-C=O	/	0,0	2,4
	C=C-F	286,2	2,3	0,0
	SiSi 3/2	99,3	5,9	2,9
Si 2p	SiSi 1/2	99,9	2,9	2,0
	SiO2	103,4	2,7	3,4
	Si +	100,3	0,4	0,4
	Si 2+	101,1	0,2	2,0
	Si 3+	101,9	0,1	1,1

(b)

Figure IV-32 : Composition atomique (en pourcentage atomique) de la surface d'une ligne de la zone N°46 après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques.

Après les deux gravures « STI » et « TRENCH », la composition chimique en surface d'une ligne de la zone N°46 du wafer (a priori AHM) est proche de celle de la surface de la zone N°5 du wafer (référence AHM) après ces deux gravures : les hybridations C sp<sup>2</sup> et C sp<sup>3</sup> sont détectées comme plus intenses (respectivement 34,1 % et 16,3 %), le fluor n'est quasiment plus détecté (< 1 %) et aucune liaison fluorocarbonées n'est détectée sur le pic du carbone C 1s. L'oxygène est détecté de manière similaire (contribution isolante et conductrice), avec cependant une augmentation des concentrations atomiques des liaisons O-C (+5,6 %) et O=C (+3,4 %) et O-H / O<sub>2</sub> (+1,2 %) qui correspondent à la contribution isolante (matériau AHM). Les liaisons de la contribution conductrice ont des concentrations atomiques identiques à celles après la gravure « STI ». Dans ce cas, l'apport d'oxygène lié à la chimie de la gravure « TRENCH » semble avoir réagi préférentiellement avec la contribution isolante. Nous détectons comme précédemment, du silicium métallique et oxydé de concentration atomique globale identique à celle après la gravure « STI », mais la contribution du silicium métallique est moins intense (-3,9 %) alors que celle du silicium oxydé (somme des liaisons Si<sup>4+</sup>, Si<sup>3+</sup>, Si<sup>2+</sup> et Si<sup>+</sup>) est plus intense (+3,5 %). L'incorporation d'oxygène par la chimie de la gravure « TRENCH » a alors favorisé l'oxydation du silicium métallique présent en surface de la ligne de la zone N°46 du wafer (a priori AHM).

Nous pouvons cependant noter qu'il y a un écart important entre les concentrations atomiques des liaisons O-C et O=C identifiées sur le pic de l'oxygène (respectivement 10,3 % et 5,9 %) avec ces mêmes liaisons identifiées sur le pic de carbone (respectivement 4,9 % et 2,4 %) ; et de manière similaire une différence significative entre la concentration atomique de la liaison O-Si identifiée sur le pic de l'oxygène (5,4 %) avec la somme des concentrations atomiques des différents états d'oxydation du silicium ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  et  $\text{Si}^{+}$ ) identifiées sur le pic du silicium (10,6 %). Cependant la décomposition réalisée sur le pic de l'oxygène après les deux gravures « STI » et « TRENCH » ne semble pas incohérente. Nous discuterons ces différences de concentration atomique dans la partie IV.2.3.

#### IV.2.1.2.b Décomposition des pics XPS du fond de la tranchée

Les figures Figure IV-33 à Figure IV-37 présentent les spectres XPS à haute résolution en énergie du fluor, de l'oxygène, du carbone, du silicium et du brome après la gravure « STI » mais également après les deux de gravures « STI » et « TRENCH », dans le cas du fond de tranchée de la zone N°46 du wafer (*a priori* silicium).

Les pics F 1s, O 1s et C 1s présentent tous les trois un effet de charge différentiel entre les acquisitions réalisées avec et sans l'utilisation du flood gun dont le rôle est de neutraliser l'effet de charge de surface. Ces pics ont alors été décomposés de la même manière que le pic O 1s de la ligne de la zone N°46 (*a priori* AHM) (voir Figure IV-28), c'est à dire en injectant les contributions provenant à la fois de la surface de la zone N°4 (référence silicium) et de la surface de la zone N°5 (référence AHM) déterminées dans les parties précédentes (parties IV.1.2.1 et IV.1.1.1.b).

L'effet de charge ainsi observé sur ces pics est cependant absent sur le pic Si 2p. Le fond de tranchée étant *a priori* composé par du silicium massif et considéré comme un matériau conducteur, le silicium détecté correspond au signal du substrat, c'est pourquoi le pic Si 2p ne subit aucun effet de charge.

Après la gravure « STI », le pic F 1s se décompose en deux composantes de la contribution de la référence silicium (surface de la zone N°4) (voir la Figure IV-17) et deux composantes de la contribution de référence AHM (surface de la zone N°5) (voir la Figure IV-7). Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », le pic du fluor a une intensité très faible qui correspond *a priori* à une seule composante qui est celle de la contribution de la référence silicium (surface de la zone N°4) (voir la Figure IV-17).

Nous pouvons noter qu'après la gravure « STI », les composantes de la contribution de référence AHM sont détectées plus intenses que celles de la contribution de la référence silicium. Le fond de tranchée étant *a priori* composé par du silicium, il semblerait donc que les composantes liées à la contribution AHM soit détectées plus en surface que celles de la contribution de la référence silicium. Dans le cas des analyses d'une ligne (IV.2.1.2.a), le pic F 1s (Figure IV-27) n'était composé que par des composantes provenant de la contribution de la référence AHM et qui sont similaires à celles identifiées dans la Figure IV-33. De manière similaire au cas de la ligne, après les deux gravures « STI » et « TRENCH », la contribution de la référence AHM n'est plus détectée. Il semble donc que cette contribution ait été éliminée au cours de la gravure « TRENCH » et que la surface d'un fond de tranchée n'est composée que par des liaisons F-C liées à la contribution silicium, pouvant être induites par des résidus de fluor présent en surface après gravure et ayant réagi avec le carbone de atmosphérique lors de la remise à l'air de l'échantillon.

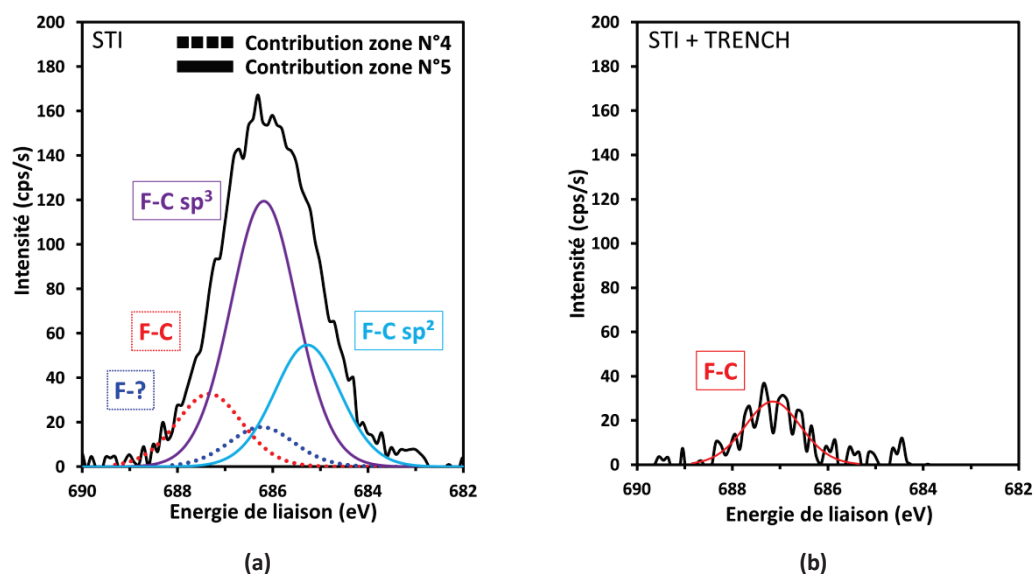


Figure IV-33 : Spectres XPS F 1s à haute résolution en énergie en surface d'un fond de tranchée de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». « Contribution zone N°4 » et « contribution zone N°5 » correspondent aux contributions identifiées sur la référence silicium (surface de la zone N°4) et sur la référence AHM (surface de la zone N°5).

Après la gravure « STI », le pic O 1s du fond de la tranchée (Figure IV-34), se décompose de la même manière que le pic O 1s de la ligne (voir la Figure IV-28). Trois composantes  $\underline{\text{O}}\text{-H}$ ,  $\underline{\text{O}}\text{-C}$  et  $\underline{\text{O}}\text{-Si}$  sont attribuées à la contribution de la référence silicium (surface de la zone N°4) (voir la Figure IV-18), et les composantes  $\underline{\text{O}}\text{-C}$ ,  $\underline{\text{O}}\text{-H}$  et  $\underline{\text{O}}\text{-Si}$  sont attribuées à la contribution de la référence AHM (surface de la zone N°5) (voir la Figure IV-8). Ces composantes attribuées à la référence AHM sont cependant de faible intensité par rapport à celles de la contribution de la référence silicium, ce qui était attendu car le fond de tranchée est a priori composé par du silicium. Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », le pic O 1s est décomposé de manière identique à celle utilisée pour le pic O 1s obtenu après la gravure « STI ». La liaison  $\underline{\text{O}}\text{-Si}$  de la contribution de la référence silicium (surface de la zone N°4) présente une intensité plus importante que la liaison  $\underline{\text{O}}\text{-C}$  de la contribution de la référence AHM (surface de la zone N°5).

Globalement, nous observons donc que les composantes attribuées à la contribution de la référence silicium ont des intensités plus importantes que celles attribuées à la contribution de la référence AHM. Contrairement aux spectres O 1s détectés en surface d'une ligne (voir Figure IV-28), la contribution de la référence AHM est présente dans ce cas, dans de plus faibles intensités que celles de la contribution de la référence silicium après la gravure « STI » et plus spécifiquement après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». Contrairement au pic F 1s pour lequel la contribution de la référence AHM avait été éliminée après la gravure « TRENCH », le pic O 1s présente encore une faible proportion liée à la contribution de la référence AHM. Ceci indique que la contribution de la référence n'a pas été entièrement éliminée mais seulement les liaisons de cette contribution avec le fluor. L'oxygène apporté par la chimie de gravure « TRENCH » a donc préférentiellement été intégré au niveau des atomes de silicium du fond de la tranchée.

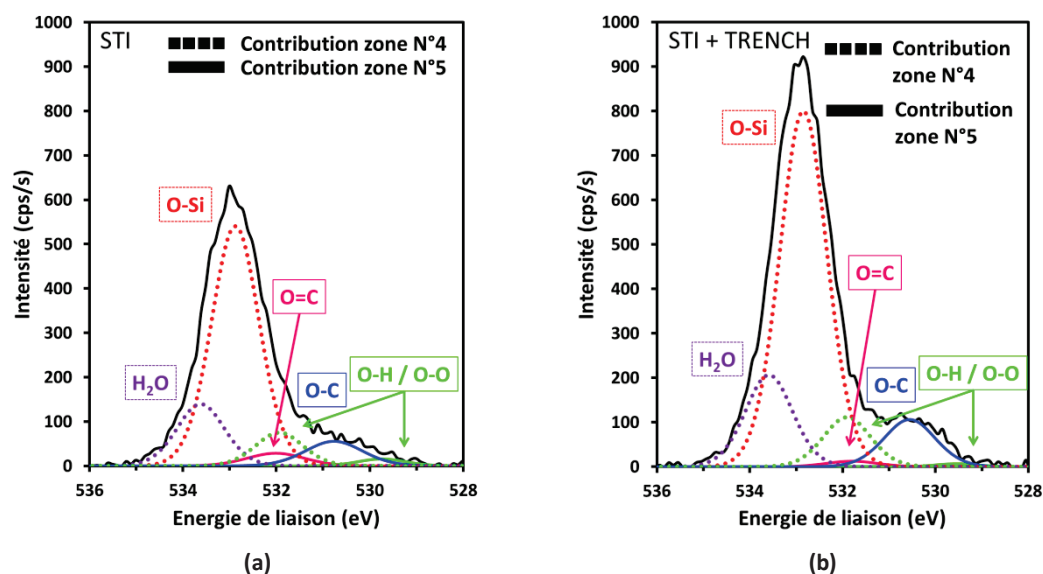


Figure IV-34 : Spectres XPS O 1s à haute résolution en énergie en surface d'un fond de tranchée de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». « Contribution zone N°4 » et « Contribution zone N°5 » correspondent respectivement aux contributions identifiées sur la référence silicium (surface de la zone N°4) et sur la référence AHM (surface de la zone N°5).

En relation avec l'effet de charge différentiel, le pic de carbone C 1s présenté en Figure IV-35 se décompose à nouveau en fonction de composantes attribuées à la référence silicium (surface de la zone N°4) (voir la Figure IV-19) et à la contribution de la référence silicium (surface de la zone N°5) (voir la Figure IV-9). A noter qu'après la gravure « STI », des décalages en énergies différents sont observés lors de l'utilisation du flood gun. Le pic se décalant le plus vers les énergies de liaison plus faibles a une signature caractéristique du carbone de la référence AHM (surface de la zone N°5), également observée pour le carbone de la ligne de la zone N°46 (IV.2.1.2.a). La contribution liée à la référence AHM (surface de la zone N°5) (voir la Figure IV-9) correspond aux composantes déjà identifiées sur cette référence, à savoir : C sp<sup>2</sup>, C sp<sup>3</sup>, C-O, C=O, C=C-F, C-F, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub>. La contribution liée à la référence silicium (surface de la zone N°4) (voir la Figure IV-19) correspond aux composantes C-C, C-Si, C-CF et C-F. La contribution liée à la référence AHM semble plus importante que la contribution liée à la référence silicium.

Cela peut signifier que lors de la gravure, une quantité non négligeable de résidus du masque AHM gravé se sont déposés au fond de la tranchée. Pour rappel, nous avons déjà noté que le silicium a été détecté sur le masque AHM de la ligne après la gravure « STI ». Le procédé de gravure tel qu'il est mis en œuvre mène donc à des phénomènes de dépôts croisés a priori non souhaités.

Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », le pic C 1s présente une forme relativement similaire à celle du pic C 1s après la gravure « STI ». Afin d'identifier les différentes composantes, nous avons considéré les composantes obtenues après les deux gravures et correspondant à la référence silicium (surface de la zone N°4) (voir la Figure IV-19) et à la référence AHM (surface de la zone N°5) (voir la Figure IV-9).

Ainsi, nous identifions les composantes  $\underline{\text{C-C}}$  et  $\underline{\text{C-O}}$  attribuées à la contribution de la référence silicium, ainsi que les composantes  $\text{C sp}^2$ ,  $\text{C sp}^3$ ,  $\underline{\text{C-O}}$  et  $\underline{\text{C=O}}$  attribuées à la contribution de la référence AHM. Précédemment en surface de la ligne, le carbone détecté n'était attribué qu'à la contribution de la référence AHM (Figure IV-29). En surface du fond de tranchée, le carbone est lié cette fois-ci aux deux contributions (référence AHM et référence silicium), avec une intensité plus importante pour la contribution de la référence AHM. Il y a cependant une diminution significative de la contribution de la référence AHM par rapport au pic  $\text{C 1s}$  après la gravure « STI ». Ce qui suggère que le dépôt de résidus provenant du masque AHM est moins important après la gravure « TRENCH », ce qui est notamment vérifié comme nous l'avons noté précédemment sur les pics  $\text{F 1s}$  (Figure IV-33) et  $\text{O 1s}$  (Figure IV-34). Les liaisons  $\underline{\text{C-F}}$  ont été totalement consommées et remplacées par des liaisons  $\text{C-O}$  au cours de cette gravure.

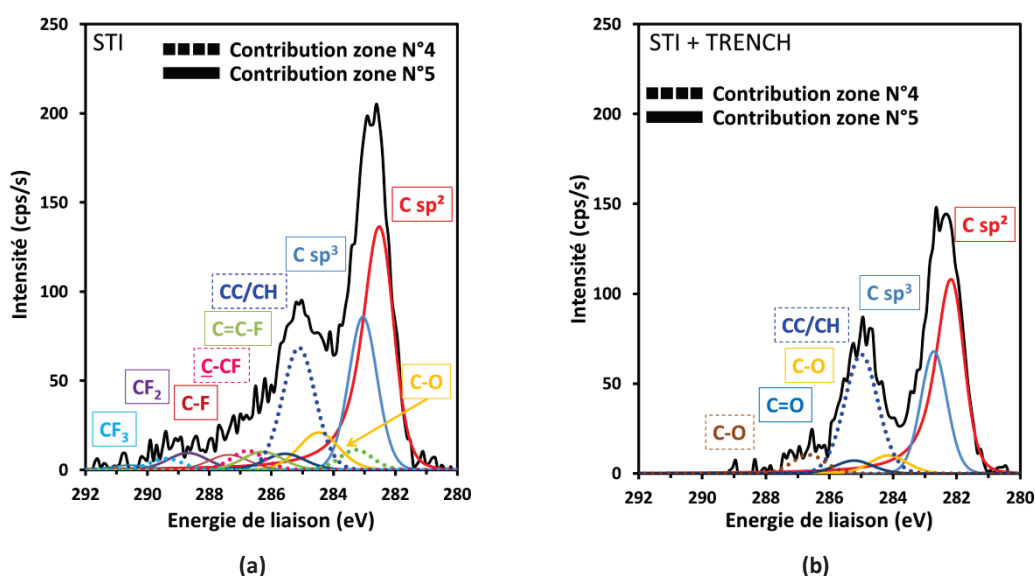


Figure IV-35 : Spectres XPS C 1s à haute résolution en énergie en surface d'un fond de tranchée de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». « Contribution zone N°4 » et « Contribution zone N°5 » correspondent respectivement aux contributions identifiées sur la référence silicium (surface de la zone N°4) et sur la référence AHM (surface de la zone N°5). Toutes les composantes ne sont pas indiquées sur la figure pour plus de lisibilité.

Les pics  $\text{Si 2p}$  du silicium (Figure IV-36) après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH » sont relativement similaires. Comme nous l'avons cité plus haut, aucun effet de charge n'a été détecté sur le pic  $\text{Si 2p}$ , c'est pourquoi les composantes identifiées dans la Figure IV-36 sont attribuées à une contribution de la référence silicium (car considéré comme conducteur). A l'identique du cas du silicium identifié en surface du masque AHM de la ligne de la zone N°46 (voir la Figure IV-20), le fond de la tranchée présente un signal majoritairement constitué par du silicium métallique ( $\text{Si-Si 2p}_{3/2}$  et  $\text{Si-Si 2p}_{1/2}$ ). La composante du dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Si}^{4+}$ ) et celles des sous-oxydes  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$  et  $\text{Si}^{3+}$  sont également identifiées à la fois après la gravure « STI » et après les deux gravures. La composante  $\text{SiO}_2$  semble néanmoins plus intense après les deux gravures. Les sous-oxydes ont quant à eux des proportions équivalentes après les deux gravures.



Par rapport à l'effet de la chimie de la gravure « TRENCH » dans le cas de la ligne (Figure IV-30), qui a favorisé la formation de sous-oxydes, cette fois-ci en surface du fond de tranchée, l'oxygène apporté par la chimie de gravure a favorisé la formation d'un oxyde de silicium stœchiométrique ( $\text{SiO}_2$ ) sans augmenter les contributions des sous-oxydes. Il est également à noter que l'intensité du silicium métallique (attribué au silicium du substrat) est identique après chacune des étapes de gravure. La gravure « TRENCH », ayant éliminé des liaisons formées entre le fluor, l'oxygène et le carbone de la contribution de la référence AHM et attribuée à des résidus de la gravure du matériau AHM de la ligne, a donc permis de réduire l'épaisseur du dépôt de résidus, ce qui a permis de détecter un signal identique de silicium métallique même avec une augmentation du signal de  $\text{SiO}_2$ .

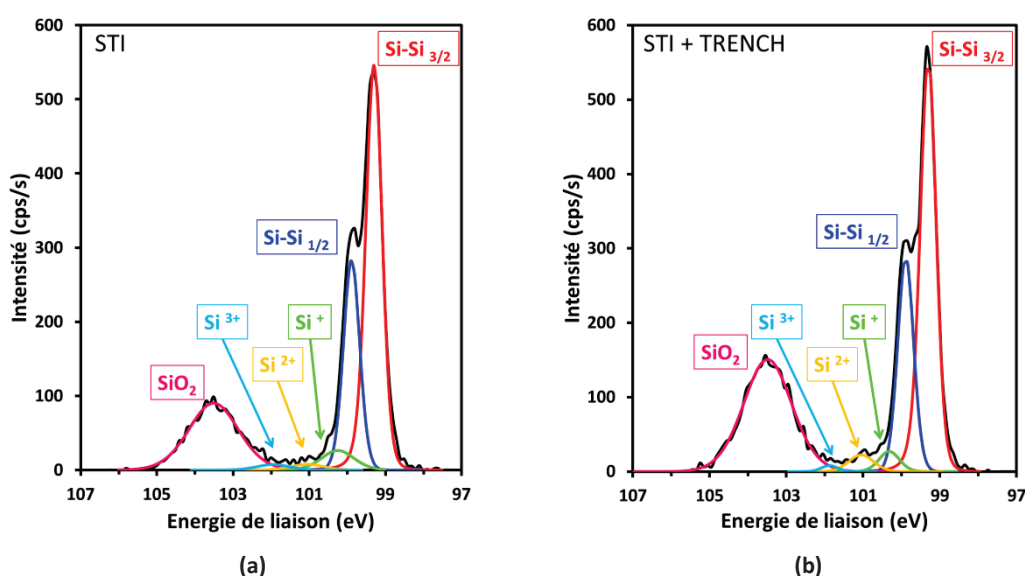


Figure IV-36 : Spectres XPS Si 2p à haute résolution en énergie en surface d'un fond de tranchée de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

Comme attendu après la gravure « TRENCH », du brome est une nouvelle fois détecté en surface du fond de la tranchée (Figure IV-37). Les trois contributions identifiées sur le pic correspondent à la somme des composantes  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$  des liaisons  $\text{Br-C}$ ,  $\text{Br-Si}$  et  $\text{Br-Br}$ . Comme dans le cas de la référence silicium (surface de la zone N°4), les liaisons  $\text{Br-Si}$  présentent une intensité plus importante que les deux autres composantes. La surface du fond de tranchée étant a priori composée par du silicium du substrat, le pic du brome est majoritairement constitué par des liaisons  $\text{Br-Si}$  contrairement au cas du pic  $\text{Br } 3d$  identifié en surface de la ligne (Figure IV-31), qui était majoritairement constitué par des liaisons  $\text{Br-C}$  (car la ligne était en majorité constitué par du carbone lié à la contribution de référence AHM).

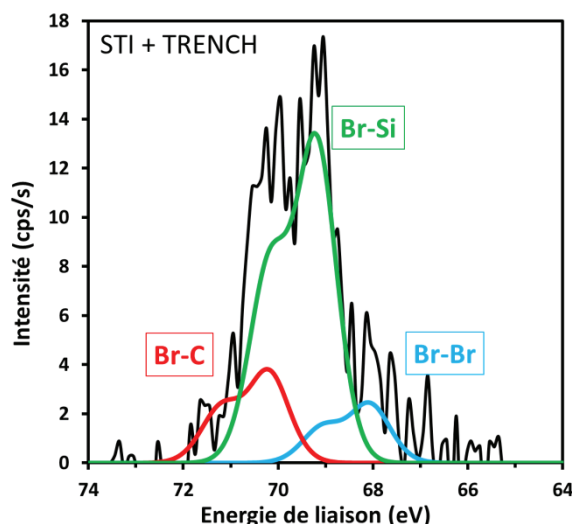


Figure IV-37 : Spectres XPS Br 3d à haute résolution en énergie en surface d'un fond de tranchée de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) après les deux gravures « STI » et « TRENCH »

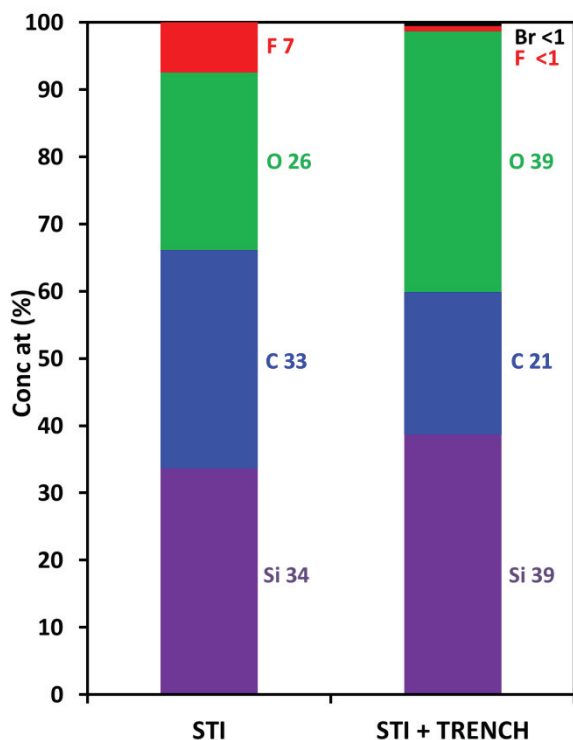
Nous résumons les concentrations atomiques de l'ensemble des liaisons identifiées sur les spectres à haute résolution en énergie en Figure IV-38.

Après la gravure « STI », il apparaît que la composition chimique en surface d'un fond de tranchée de la zone N°46 du wafer (a priori silicium) soit proche de celle de la surface de la zone N°4 du wafer (référence silicium), notamment via la détection de silicium métallique (23,7 %) et de silicium oxydé avec différents états d'oxydations ( $\text{Si}^{4+}$  à 7,7 % et  $\text{Si}^{x+}$  – avec  $x = 1, 2$  et  $3$  – de l'ordre de 2,3 %), via la détection du fluor (7 %) lié à la chimie de la gravure « STI » et impliquant des liaisons avec le carbone de la contamination hydrocarbonée de l'air : C-F (0,5 %) et  $\text{C-CF}$  (0,9 %). En complément, nous avons noté une détection significative de carbone via les hybridations  $\text{C sp}^2$  et  $\text{C sp}^3$  du carbone (respectivement 12,6 % et 6,0 %), impliquant des liaisons avec le fluor lié à la chimie de gravure : CF (0,8 %),  $\text{CF}_2$  (1,0 %),  $\text{CF}_3$  (0,3 %) et C=C-F (1,0 %) qui ne sont initialement pas détectés en surface de la zone N°4 (référence silicium). De plus, l'oxygène, le fluor ainsi que le carbone détecté en surface présentent deux types de contributions liées à des matériaux de nature électrique différente (isolante et conductrice), comme observé par l'effet de charge différentiel en surface de la ligne (Figure IV-18). Les liaisons de l'oxygène liées à la contribution isolant, à savoir O-C (2,0 %), O=C (1,1 %) et O-H /  $\text{O}_2$  (0,5 %), sont identiques à celles détectées en surface de la zone N°5 du wafer (référence AHM), alors que celles liées à la contribution conductrice, à savoir O-Si (16,4 %), H-O-H (4,2 %) et O-H /  $\text{O}_2$  (2,3 %), sont identiques à celles détectées en surface de la zone N°4 du wafer (référence silicium), et ce de manière identique pour le fluor et le carbone. Nous pouvons noter que les concentrations atomiques des liaisons entre l'oxygène et le silicium de la contribution conductrice sont plus importantes que celle des liaisons de l'oxygène avec le carbone de la contribution isolante. De manière inverse, nous détectons des concentrations atomiques plus importantes pour les liaisons entre le fluor et le carbone de la contribution isolante que celles liées à la contribution conductrice.



Après les deux gravures « STI » et « TRENCH », la composition chimique en surface d'un fond de tranchée de la zone N°46 du wafer (a priori silicium) est proche de la surface du fond de tranchée après la gravure « STI ». En effet les deux contributions (isolante et conductrice) sont à nouveau détectées en surface. Nous notons cependant des variations de concentrations atomiques des éléments par rapport à celles en surface après la gravure « STI ». Le silicium métallique est détecté avec une concentration atomique identique à celle détectée après la gravure « STI » (+0,2 %). La concentration atomique des liaisons de silicium oxydé  $\text{Si}^{4+}$  est quant à elle plus importante (+5 %) alors que la somme des concentrations atomiques des liaisons  $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  et  $\text{Si}^{+}$  est identique (-0,1 %). Nous détectons comme précédemment les hybridations  $\text{C sp}^2$  et  $\text{C sp}^3$ , mais détectés cette fois-ci comme moins intenses (respectivement -3,5 % et -1,6 %), le fluor n'est quasiment plus détecté (< 1 %) et aucune liaison fluorocarbonées n'est détectée sur le pic du carbone C 1s pour les deux contributions (isolante et conductrice). L'augmentation du silicium oxydé est en accord avec l'augmentation de la concentration atomique de l'oxygène apporté par la chimie de la gravure « TRENCH » (+13 % dont +8,4 % pour la liaison O-Si, +2,2 % pour H-O-H et +1,2 % pour O-H / O-O qui correspondent aux liaisons liées à la contribution conductrice). L'oxygène lié à la contribution isolante (matériau AHM) est détectée avec des concentrations atomiques quasiment identiques à celles de la surface après la gravure « STI » : O-C (+1,6 %) et O=C (-0,7 %) et O-H /  $\text{O}_2$  (-0,3 %). Dans ce cas, l'apport d'oxygène lié à la chimie de la gravure « TRENCH » semble avoir réagi préférentiellement avec la contribution conductrice. L'incorporation d'oxygène par la chimie de la gravure « TRENCH » a alors favorisé l'oxydation du silicium métallique présent en surface du fond de la tranchée de la zone N°46 du wafer (a priori silicium).

Nous pouvons cependant noter qu'il y a un écart non négligeable entre la concentration atomique de la liaison O-C identifiée sur le pic de l'oxygène (3,6 %) avec cette même liaison identifiée sur le pic de carbone (0,9 %). Cependant la décomposition réalisée sur le pic de l'oxygène après les deux gravures « STI » et « TRENCH » ne semble pas incohérente. Nous discuterons ces différences de concentration atomique dans la partie IV.2.3.



(a)

	Comp	Energie de liaison (eV)	STI	STI + TRENCH
Br 3d	Br	/	0,0	0,5
	F-C	687,3	1,1	0,8
	F 1s	686,2	0,6	0,0
	F-C sp <sup>3</sup>	686,2	4,0	0,0
F 1s	F-C sp <sup>2</sup>	685,3	1,8	0,0
	O-Si	532,9	16,4	24,8
	H2O	533,6	4,2	6,4
	OH/O2	531,9	2,3	3,5
O 1s	O=C	532,0	1,1	0,4
	O-H/O2	529,7	0,5	0,2
	O-C	530,8	2,0	3,6
	CC/C-H	285,0	5,5	5,4
C 1s	C-O	286,7	0,0	0,8
	C-Si	283,3	0,9	0,0
	C*-CF	286,8	0,9	0,0
	C-F	289,4	0,5	0,0
	C sp <sup>2</sup>	282,5	12,6	9,1
	C sp <sup>3</sup>	283,1	6,0	4,4
	CF2	288,7	1,0	0,0
	CF3	290,6	0,3	0,0
	C-O	284,5	2,1	0,9
	C=O	285,6	0,9	0,7
	CF	287,4	0,8	0,0
	C=C-F	286,3	1,0	0,0
Si 2p	SiSi 3/2	99,3	15,8	15,9
	SiSi 1/2	99,9	7,9	8,0
	SiO2	103,5	7,7	12,7
	Si+	100,3	1,5	1,0
	Si 2+	101,1	0,4	1,0
	Si 3+	102,0	0,4	0,2

(b)

Figure IV-38 : Composition atomique (en pourcentage atomique) de la surface d'une tranchée de la zone N°46 après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques. Les cellules en fond bleu et orangée correspondent respectivement aux liaisons de la contribution de la zone N°5 et N°4.

## IV.2.2 Complémentarité avec le ToF-SIMS

Dans cette partie, les résultats des analyses ToF-SIMS en surface d'une ligne et d'un fond de tranchée de la zone N°46 après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » sont présentés afin d'obtenir des informations complémentaires à celles déjà déduites des résultats XPS. Les conditions expérimentales des analyses ToF-SIMS sur la ligne et sur la tranchée sont détaillées dans la partie II.3.2.3.c. Comme pour les parties IV.1.1.2.b et IV.1.2.2, les analyses et le pré-traitement des données ont été réalisées par Laurent Dupuy (Biophy Research), partenaire de la plateforme CIMPACA. Nous présentons ci-dessous ces résultats pré-traités tels que nous les avons obtenus.

#### *IV.2.2.1 Analyses ToF-SIMS d'une ligne*

Une sélection des principaux ions observés dans les spectres ToF-SIMS en mode négatif et en mode positif obtenus en surface d'une ligne de la zone N°46 après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH » est représentée dans la Figure IV-39.

Après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH », les pics caractéristiques du matériau AHM sont observés comme en XPS (Figure IV-29), dont de nombreux ions hydrocarbonés  $C_xH_y^+$  ( $CH_3^+$ ,  $C_2H_3^+$ ,  $C_2H_5^+$ ,  $C_3H_3^+$ ,  $C_3H_5^+$ ,  $C_3H_7^+$ ,  $C_4H_9^+$ ,  $C_5H_{11}^+$ ) et les ions  $C_xN^-$  comme  $CN^-$  et  $C_3N^-$ .

Les signatures du PDMS (dont  $SiCH_3^-$ ) et des PFPE ( $C_xO_yF_z^-$ ) sont également détectées, principalement après la gravure « STI ». Les signatures caractéristiques des phtalates (dont  $C_8H_5O_3^+$ ) sont détectées de manière assez similaire après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravures.

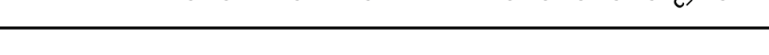
La chimie à base de  $CF_4$  et  $CH_2F_2$  de la gravure « STI » est bien identifiée en surface après la gravure « STI » (ions  $F^-$ ,  $F_2^-$ ,  $HF_2^-$ ,  $C_xF_y^{+/-}$ ), comme nous l'avons identifié dans les spectres F 1s en XPS sur la ligne (Figure IV-27) par les liaisons F-C  $sp^2$  et F-C  $sp^3$  et sur le pic de carbone par les liaisons C-F,  $CF_2...$  (Figure IV-29). Des traces d'ions fluorés se retrouvent également après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », de manière identique à la faible intensité du pic F 1s détecté lors des analyses XPS en surface de la ligne. Par ailleurs, la chimie à base d' $O_2$  et de HBr de la gravure « TRENCH » est bien identifiée en surface, de la même manière que par XPS (Figure IV-28 et Figure IV-31), après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH » (augmentation de l'intensité relative des ions  $O^-$ ,  $OH^-$  et par ailleurs détection des ions  $^{79}Br^-$  et  $^{81}Br^-$ ).

Après les deux gravures « STI » et « TRENCH », la signature caractéristique d'un oxyde de silicium est également détecté (par divers ions  $SiO_2^-$ ,  $SiO_3^-$ ,  $SiHO_3^-$ ,  $SiH_3O_3^-$ ,  $Si_2O_5^-$ ,  $Si_2HO_5^-$ ,  $Si_3HO_7^-$  en mode négatif et par  $Si^+$  en mode positif). Cette signature n'est cependant pas détectée après la gravure « STI » même si ce type de liaison a été détectés sur la ligne par XPS (Figure IV-30).

L'absence de la signature d'un oxyde de silicium en surface de la ligne de la zone N°46 après la gravure « STI » par ToF-SIMS alors que celle-ci a été détectée par XPS, montre que l'oxyde de silicium n'est pas présent en extrême surface de la ligne et qu'une couche superficielle le recouvre. En effet, le ToF-SIMS permet une détection beaucoup plus en extrême surface et avec une plus grande sensibilité que l'XPS. Si l'oxyde de silicium avait été en extrême surface de la ligne, sa signature aurait été détectée aussi bien par ToF-SIMS que par XPS. Sa détection après les deux gravures « STI » et « TRENCH » permet de noter que la gravure « TRENCH » a permis d'éliminer la couche superficielle recouvrant cet oxyde de silicium. Cependant, les résultats de ces analyses sont proches de ceux des analyses ToF-SIMS réalisés sur la référence AHM de la zone N°5 du wafer (Figure IV-15), pour lesquelles de manière identique, l'oxyde de silicium n'avait pas été détecté après la gravure « STI ».



---



#### *IV.2.2.2 Analyse ToF-SIMS d'un fond de tranchée*

Une sélection des principaux ions observés dans les spectres ToF-SIMS en mode négatif et en mode positif obtenus en surface d'un fond de tranchée de la zone N°46 après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH » est représentée en Figure IV-40.

Il apparaît assez clairement que les résultats obtenus en surface du fond de la tranchée de la zone N°46 présentent de très fortes similitudes après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH ». En effet dans les deux cas, nous détectons les ions caractéristiques d'un oxyde de silicium (en particulier via, entre autres, les ions  $\text{SiO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_3^-$  en mode négatif et les ions  $\text{Si}^+$ ,  $\text{SiOH}^+$  en mode positif). Les intensités relatives de l'ensemble de ces ions sont globalement plus élevées après les deux gravures « STI » et « TRENCH », ce qui était attendu au vu de la chimie utilisée pour la gravure « TRENCH » et c'est ce qui a déjà été observé par XPS (Figure IV-36).

La chimie de la première gravure « STI » est détectée via l'ion  $\text{F}^-$  en mode négatif après chacune des gravures. L'intensité relative de ce pic est cependant plus élevée après la gravure « STI », ce qui suggère la présence de résidus dû à la chimie « STI » en plus grande quantité, confirmant ainsi les résultats XPS (Figure IV-33). Comme dans le cas de la référence silicium (surface de la zone N°4) (voir la Figure IV-23), l'ion  $\text{SiF}^+$  est détecté en surface du fond de tranchée après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH ».

Après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », des ions de type  $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}^+$  sont détectés en surface. Ces ions qui n'avaient pas été détectés en surface de la référence silicium (surface de la zone N°4) (IV.1.2.2) peuvent correspondre à une signature de type silane/siloxane (contamination). Par ailleurs, une importante intensité relative des ions  $\text{C}_x\text{H}_y^+$  sans doute partiellement reliée aux signatures précédentes, peut aussi indiquer la présence de matériau AHM en surface après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH ». Cette observation permet de confirmer les résultats XPS en surface de la ligne pour lesquelles il a été considéré qu'un redépôt de résidus de matériau AHM en surface du fond de tranchée a induit un effet de charge sur les pics F 1s, O 1s et C 1s qui a provoqué le décalage énergétique de certaines composantes par rapport à d'autres (liées quant à elles à la contribution de référence silicium du fond de tranchée a priori silicium). Le pic C 1s en XPS a également permis d'observer la signature caractéristique du matériau AHM via les hybridations C  $\text{sp}^2$  et C  $\text{sp}^3$ .

La chimie de la gravure « TRENCH » n'est pas détectée en surface du fond de la tranchée par ToF-SIMS, alors qu'elle est détectée par XPS. Comme dans le cas de la référence silicium (surface de la zone N°4) (Figure IV-23), il est à considérer que les atomes de brome s'implantent davantage en profondeur (voir partie IV.1.2.2).

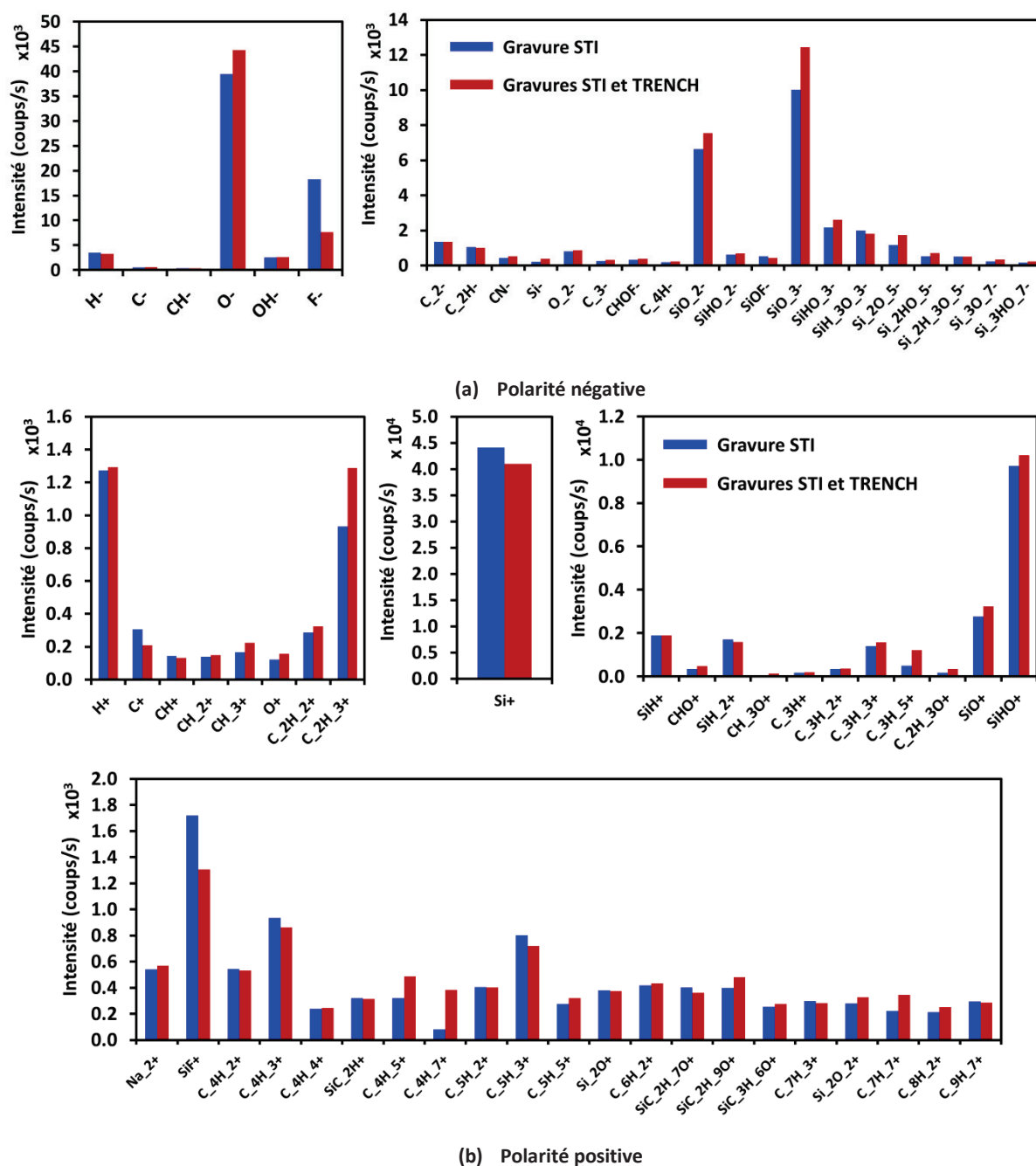


Figure IV-40 : Spectres ToF-SIMS des principaux ions détectés sur la surface du silicium de la zone N°46 après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH » : (a) polarité négative ; (b) polarité positive

### IV.2.3 Discussion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons pu déterminer les compositions chimiques de la surface du matériau AHM de référence sur la zone N°5 et de la surface du silicium sur la zone N°4 du wafer après gravure « STI » et après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH » (respectivement en IV.1.1 et IV.1.2). L'utilisation du flood gun pour neutraliser les charges de surface nous a permis de confirmer que le matériau AHM est un isolant électrique et que le silicium ne montre pas d'effet de charge.

Dans cette partie, nous souhaitons étudier l'effet de la gravure dans le cas de structures avec motifs. Dans un premier temps, nous avons considéré des structures présentant une alternance de lignes et de tranchées de largeur équivalente de 200  $\mu\text{m}$ , soit une dimension suffisante pour permettre des analyses XPS et ToF-SIMS directes en surface de lignes et de fonds de tranchée. La zone N°46 a réuni ces conditions et ainsi, les résultats des caractérisations XPS et ToF-SIMS en surface d'une ligne et d'un fond de la tranchée de la zone N°46 du masque photolithographique après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » ont pu être comparés.

Un premier résultat important à prendre en compte a été que réaliser les analyses XPS avec ou sans compensation de charges a révélé un effet de charge différentiel tant lors de l'analyse de la ligne (*a priori* un masque AHM) que lors de l'analyse du fond de tranchée (*a priori* silicium). Cet effet de charge différentiel est caractéristique de l'analyse de matériaux ayant des propriétés électriques différentes. Il faut ici rappeler que les analyses XPS et ToF-SIMS ont été volontairement positionnées au centre de chacune des surfaces, ce qui a pu être réalisé grâce à des cartographies chimiques faites sur le pic XPS Si 2p (comme détaillé dans la partie II.3.2.1.a.iii) et par un positionnement via un microscope en ToF-SIMS. Les tailles des sondes par ces deux techniques ont été choisies comme inférieures à la largeur des lignes afin d'analyser uniquement la surface choisie (110  $\mu\text{m}$  de diamètre en XPS et 100x100  $\mu\text{m}^2$  en ToF-SIMS).

L'effet de charge différentiel n'est donc pas dû à un chevauchement de l'analyse entre deux zones *a priori* de compositions différentes. Ainsi, l'effet devrait avoir été lié à la présence d'un matériau conducteur au niveau de la ligne (*a priori* un masque AHM) et la présence d'un matériau isolant au niveau du fond de tranchée (*a priori* un silicium).

Les résultats des analyses XPS et ToF-SIMS ont permis de corroborer cette hypothèse. En effet, après la gravure « STI », la surface de la ligne de la zone N°46 (*a priori* un matériau AHM) présente globalement une composition chimique proche de la surface du matériau AHM de référence sur la zone N°5. Cependant, la détection par XPS et ToF-SIMS de signatures supplémentaires liées au silicium a permis de comprendre l'existence de l'effet de charge différentiel lors de l'analyse XPS. De manière similaire, pour la surface du fond de tranchée de la zone N°46 (*a priori* un silicium), les caractérisations XPS et ToF-SIMS ont montré que la composition chimique de surface après la gravure « STI » correspondait à une surface proche de la référence silicium de la zone N°4 (donc avec un oxyde de silicium superficiel) mais avec la présence supplémentaire de résidus caractéristique de matériau AHM. Etudions les résultats obtenus sur chacune des surfaces de manière un peu plus détaillée.



Après la gravure « STI », la chimie de gravure a été détectée en surface de la ligne (*a priori* un matériau AHM) mais aussi des signatures indiquant une incorporation d'oxygène, sans doute liée à des traces d'O<sub>2</sub> dans l'atmosphère du plasma et/ou à des réactions post-traitement lors de la remise à l'air. Le silicium a été détecté par XPS sur la ligne tant dans un état métallique (Si-Si) que sous forme d'oxyde/sous-oxydes de silicium (Si<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup> et Si<sup>4+</sup>). Toutefois, l'absence de signatures de ce type en ToF-SIMS pose la question de l'homogénéité du dépôt de surface après la gravure. Il reste en effet un dépôt de type AHM car les images SEM révèlent une épaisseur après la gravure « STI » qui est de l'ordre de 233 nm (Annexe 6). Les signatures liées au silicium (silicium métallique et (sous-) oxydes) pourraient alors provenir de leur implantation en dessous de l'extrême surface du matériau AHM. Un profilage en profondeur devrait permettre de vérifier cette hypothèse mais l'étude de structures à géométrie complexe (voir IV.3) a été jugée davantage prioritaire durant le temps imparti.

Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », la surface de la ligne présente à nouveau une composition chimique caractéristique du matériau AHM avec des signatures liées au silicium (métallique, sous-oxydes, oxyde). La seule différence importante est que cela a cette fois été détecté par XPS et ToF-SIMS, indiquant que leur présence est plus en extrême surface que dans le cas de la gravure « STI ». Par ailleurs, le fluor n'est plus détecté par XPS et ToF-SIMS que sous forme de traces. Comme attendu, la seconde chimie (O<sub>2</sub> et HBr) liée à la gravure « TRENCH » a été détectée tant par ToF-SIMS que par XPS. Le spectre XPS du brome Br 3d révèle que le brome est détecté sous forme de cristaux Br<sub>2</sub> mais aussi en liaison avec du carbone (Br-C).

Pour la surface du fond de tranchée de la zone N°46 (*a priori* un silicium), les analyses XPS ont montré des signatures liées au silicium (Si<sup>0</sup>, Si<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup> et Si<sup>4+</sup>) et les spectres ToF-SIMS ont confirmé cette détection du silicium (oxyde de silicium en extrême surface). Les caractérisations ToF-SIMS et XPS ont également révélé la signature caractéristique du matériau AHM.

Après la gravure « STI », la chimie de gravure a été détectée mais plutôt en liaison avec le carbone (tant celui du matériau AHM que celui détecté en surface du silicium) (voir les ions caractéristiques en ToF-SIMS mais aussi les composantes détectées sur les spectres XPS C 1s et F 1s). A noter également que les atomes d'oxygène sont détectés via des composantes O-Si caractéristiques de la surface de silicium oxydé, mais également via des liaisons O-C et O=C dues à la présence de résidus du matériau AHM dans le fond de la tranchée.

Après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH », la composition chimique de la surface du fond de tranchée de la zone N°46 (*a priori* un silicium) est apparue similaire à celle après la gravure « STI ». La contribution relative des signatures liées au matériau AHM est plus faible en XPS qu'en ToF-SIMS, ce qui suggère que cette couche est assez limitée à l'extrême surface du fond de tranchée. A noter que des traces de fluor sont même encore détectées (en extrême surface). L'apport d'oxygène via la chimie de la gravure « TRENCH » a induit une augmentation de la contribution relative des signatures liées aux oxydes/sous-oxydes de silicium (Si<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup> et Si<sup>4+</sup>) par rapport au signal du silicium métallique qui reste équivalent sur le pic Si 2p en XPS. Le brome apporté par la chimie de la gravure « TRENCH » est détecté en XPS par le pic Br 3d. Dans ce cas, le brome forme principalement des liaisons avec le silicium et en plus faible quantité sous formes de cristaux de brome Br<sub>2</sub> et en liaisons Br-C. Le brome n'est cependant pas présent en extrême surface car aucun pic n'a été détecté par ToF-SIMS.



Les acquis principaux liés aux résultats des caractérisations XPS et ToF-SIMS lors de l'analyse de la ligne (*a priori* un masque AHM) que lors de l'analyse du fond de tranchée (*a priori* du silicium) sont que la gravure des motifs a un impact à ne pas négliger sur la composition chimique de surface de ces matériaux et que l'effet de charge différentiel en XPS est un outil de caractérisation particulièrement utile. En effet, d'une part, contrairement aux zones de référence N°4 et N°5, tant l'analyse de la ligne que lors de l'analyse du fond de tranchée ont révélé la présence de résidus de gravure liés à l'autre matériau ; d'autre part, les contributions du matériau AHM et du silicium peuvent être séparées grâce à l'analyse de l'effet de charge différentiel en XPS (comparaison de spectres acquis sans et avec flood gun). Ces deux acquis seront à prendre en compte dans le cadre de l'analyse de dispositifs à géométrie plus complexe comme proposé dans la section suivante.

### **IV.3 Analyse de la gravure des structures avec motifs complexes – analyse des flancs de gravure**

L'objectif de cette partie est de déterminer la composition chimique en surface de dispositifs présentant des géométries complexes et ce grâce aux acquis des résultats obtenus sur les échantillons de référence et sur les dispositifs présentant des motifs de grandes dimensions. L'exemple d'application qui a été choisi est important du point de vue des procédés de nanofabrication en microélectronique. Il s'agit en effet de déterminer la composition chimique de la couche de passivation qui se forme sur les flancs des tranchées lors du procédé de gravure plasma et cette analyse est cruciale car la couche de passivation a un impact important sur les dimensions latérales des motifs.

C'est la zone N°36 du wafer qui a été choisie car les dimensions des lignes et des tranchées de cette zone sont relativement proches des dimensions du produit que STMicroelectronics souhaite concevoir. Cependant, les dimensions des lignes et des tranchées étant respectivement de 300 nm et de 200 nm, il n'est alors plus possible d'analyser directement les flancs de gravure à partir de la technique XPS. La taille de la sonde minimale possible en XPS est seulement de 15 µm de diamètre. Les analyses XPS doivent donc être réalisées sur des zones couvrant de nombreuses alternances de lignes et de tranchées. Notre étude précédente a toutefois indiqué que ces zones peuvent déterminer un effet de charge différentiel qui permet de séparer les contributions du matériau AHM (*a priori* majoritaire dans les lignes) et du silicium (*a priori* majoritaire pour les fonds et les flancs de tranchée).

Nous mettrons en œuvre une méthodologie basée sur l'effet de charge différentiel pour des analyses XPS visant à caractériser la composition chimique de la couche de passivation se formant sur les fonds de la tranchée (*a priori* en silicium) de la zone N°36 après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». Ensuite, nous utiliserons cette même méthodologie pour des analyses en résolution angulaire (AR-XPS) afin de pouvoir collecter les photoélectrons provenant des flancs de gravure de la tranchée (*a priori* en silicium) après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».

La méthodologie analytique développée dans la suite est basée sur une méthodologie développée au sein du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) à Grenoble. Appelée plus communément « analyse topographique chimique », elle permet de déterminer la composition chimique de la couche de passivation présente sur les flancs de gravure et a été largement expliquée dans de nombreux articles et thèses [108] [109] [110] [111] [112] [113] [114] [115]. L'« analyse topographique chimique » consiste à réaliser des analyses XPS à un angle de  $0^\circ$  afin de déterminer la composition chimique du fond de la tranchée, puis de réaliser des analyses en résolution angulaire (AR-XPS) de manière à masquer le signal provenant du fond des tranchées et à privilégier ainsi l'analyse des flancs des tranchées. Pour ce type d'analyses, il est nécessaire de séparer le signal provenant du masque de la ligne de celui provenant du silicium du fond des tranchées ou des flancs des tranchées. Pour ce type d'analyse, il est nécessaire de séparer le signal provenant des lignes (*a priori* en AHM) de celui provenant des fonds des tranchées ou des flancs des tranchées (*a priori* en silicium). Pour ce faire, il est fait recours à l'effet de charge différentiel en soumettant, comme déjà décrit, l'échantillon à un flux d'électrons de faible énergie à l'aide d'un canon à électrons (flood gun). Le matériau AHM étant un isolant électrique, une charge électrostatique se développe donc à sa surface et l'énergie cinétique des photoélectrons émis du masque AHM s'en trouve ainsi augmentée menant à un décalage des pics XPS vers les énergies de liaison plus faibles. Les flancs et les fonds des tranchées étant *a priori* conducteurs, les charges s'écoulent sans modifier les énergies cinétiques des photoélectrons.

La Figure IV-41 décrit le principe de l'« analyse topographique chimique » : à un angle de collection de  $0^\circ$  (cas (a)), l'analyseur XPS collecte les photoélectrons provenant des lignes et des fonds des tranchées. L'utilisation du flood gun permet de décaler en énergie les photoélectrons provenant des lignes de ceux provenant des fonds de tranchées. L'analyse en AR-XPS (cas (b)) permet quant à elle de collecter les photoélectrons provenant des flancs de motif. De la même manière, le flood gun va permettre de séparer l'information des lignes de celle des flancs de gravure.

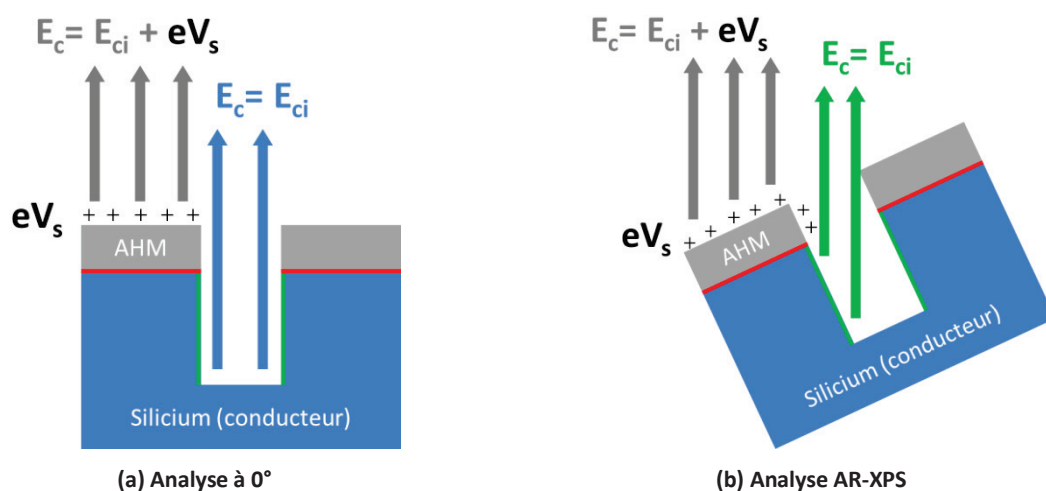


Figure IV-41 : Principe de l'« analyse topographique chimique »

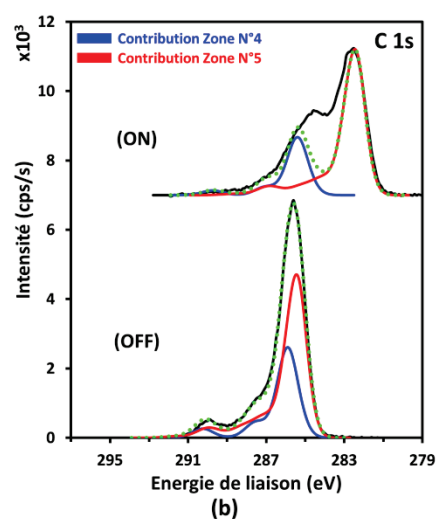
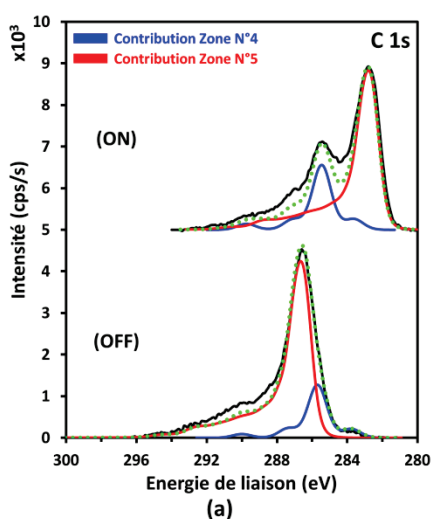
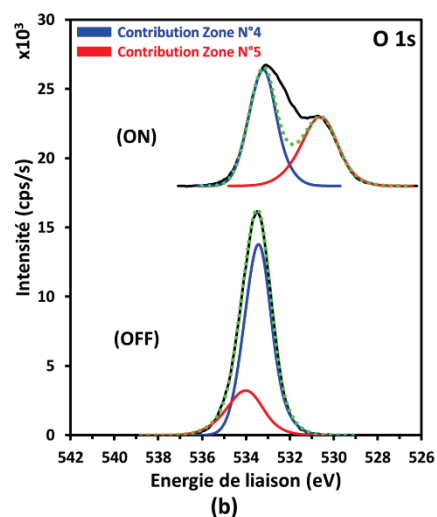
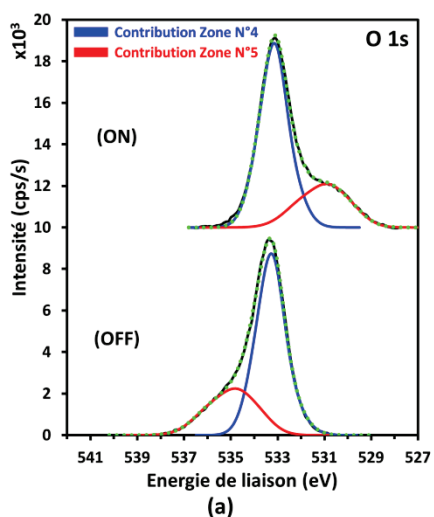
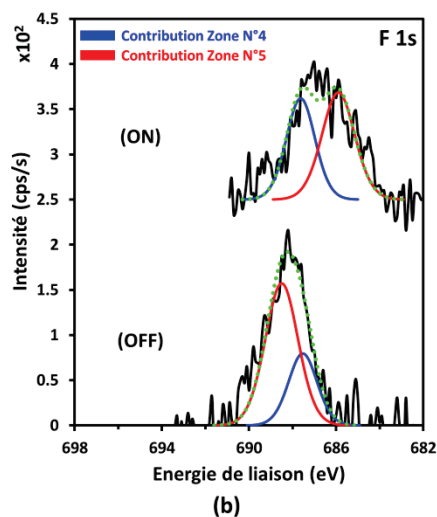
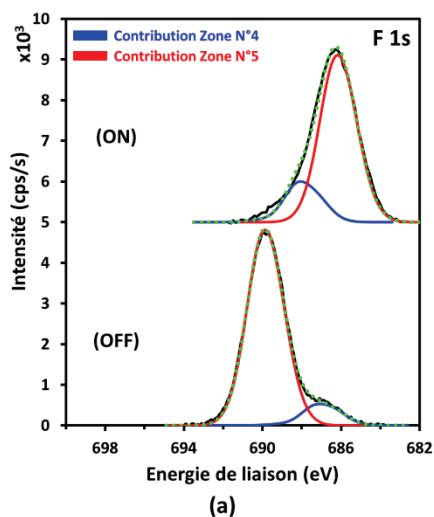
#### IV.3.1 Analyses XPS à un angle de 0° des lignes et fonds de tranchée basées sur l'effet de charge différentiel

Rappelons que la zone N°36 du wafer, étudiée dans cette partie et largement détaillée dans la partie II.1.2.3.d, est caractérisée par une alternance de lignes et de tranchées avec des dimensions latérales beaucoup plus faibles que dans le cas de la zone N°46. Ainsi et contrairement aux zones N°4, N°5 et N°46, la taille de la sonde XPS est largement supérieure aux dimensions caractéristiques des lignes et des tranchées ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Le signal collecté est ainsi obligatoirement composé des signaux issus de différentes lignes et tranchées. Comme détaillé précédemment, l'effet de charge différentiel est utilisé afin de séparer les contributions de chaque matériau (AHM et silicium).

Cependant, contrairement aux expériences décrites dans la littérature dans le cas d'analyses spécifiques sur des structures à géométrie complexe et pour déterminer la composition chimique des flancs de gravures, le décalage énergétique des photoélectrons provenant du matériau utilisé comme ligne par rapport à ceux provenant du silicium du fond de la tranchée est moins important (décalage de 3,7 eV environ dans notre cas (Figure IV-42) contre 11 eV avec un matériau (ou masque) AHM utilisée comme ligne pour Luere [115] et de 10 eV avec un matériau de  $\text{SiO}_2$  utilisé comme masque pour la ligne pour Babaud [114]). La provenance exacte des photoélectrons est donc plus complexe à déterminer que dans leur cas d'analyse.

Pour pallier cette difficulté d'interprétation, nous avons comparé les spectres obtenus depuis la zone N°36 avec les spectres XPS de la surface de la zone N°4 (référence silicium) et de la surface de la zone N°5 (matériau AHM de référence) avec et sans l'utilisation du flood gun pour les deux procédures de gravure. Les spectres XPS de la zone N°46 ont été exclus de cette comparaison, car comme nous avons mis en évidence dans la section précédente (IV.2.1.2) que les zones analysées n'étaient pas exemptes de résidus issus des matériaux caractéristiques des zones contiguës. Or, dans le cas de la zone N°36, le masque AHM et le silicium sont analysés simultanément, il serait alors plus difficile de déterminer avec précision le poids de chaque contribution au niveau des spectres XPS de la zone N°36. Par contre, les résultats obtenus sur la zone N°46 seront intéressants pour la compréhension des résultats obtenus sur la zone N°36.

Les conditions expérimentales des acquisitions XPS sur la zone N°36 à un angle de collection des photoélectrons de 0° sont détaillées dans la partie II.3.2.1.a.iv. Les spectres de survols ne sont ici pas représentés car ils n'indiquent aucune information importante dans ces cas d'analyses. La Figure IV-42 présente les spectres XPS à haute résolution en énergie du fluor, de l'oxygène, du carbone, du silicium et du brome de la zone N°36 avec une interprétation basée sur les contributions des zones N°4 (référence silicium) et N°5 (référence AHM) avec et sans l'utilisation du flood gun pour neutraliser les charges de surface après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». Nous pouvons noter que, d'une manière générale, le décalage en énergie lié à l'application du flood gun lors de l'analyse de la zone N°36 est du même ordre que celui entre les zones N°4 (référence silicium) et N°5 (référence AHM, isolant électrique) mais aussi ce décalage est du même ordre de grandeur que celui observé lors des analyses sur la ligne et sur le fond de tranchée de la zone N°46. De plus, pour les spectres F 1s et le Br 3d (pour les deux procédés de gravure) et pour le spectre O 1s (après de la gravure « STI »), les contributions respectives de la zone N°4 et de la zone N°5 permettent une interprétation directe des pics de la zone N°36 avec et sans l'utilisation du flood gun.



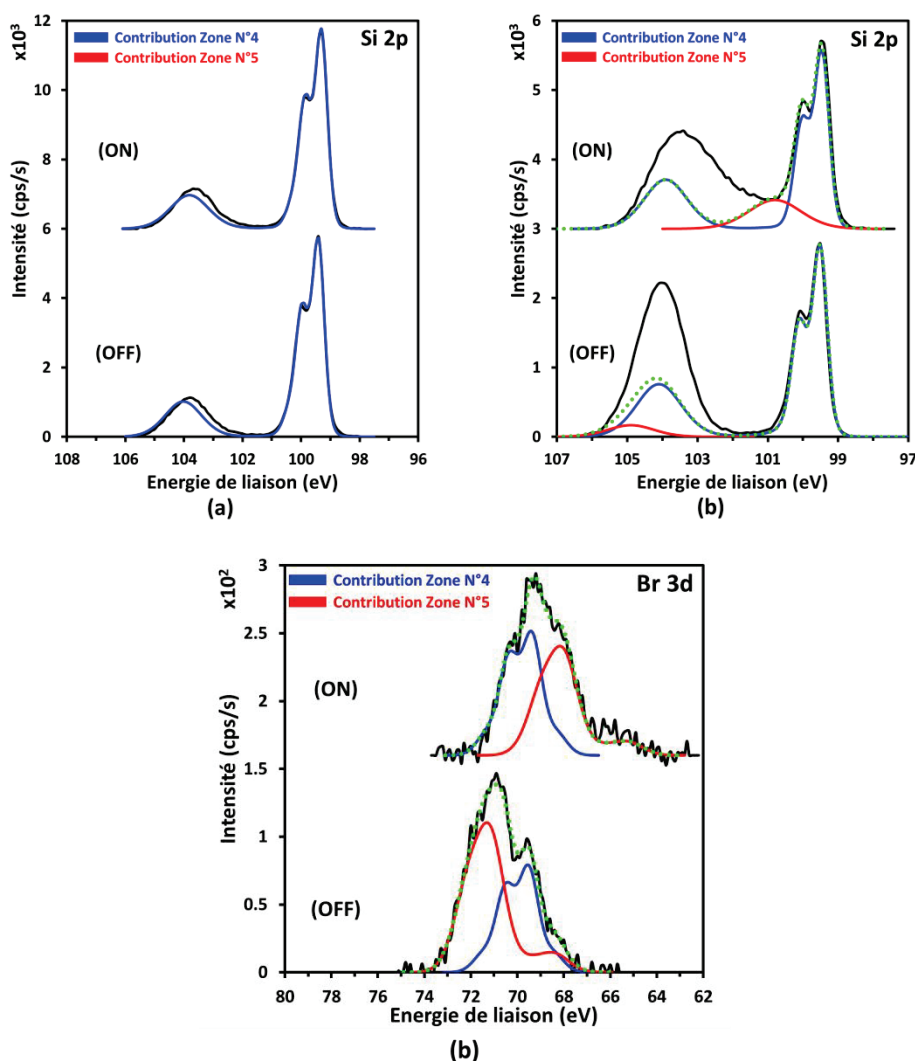


Figure IV-42 : Spectres XPS F 1s, O 1s, C 1s, Si 2p et Br 3d de la zone N°36 avec (ON) et sans (OFF) utilisation du flood gun : (a) après la gravure « STI » ; et (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH » ; « Contribution zone N°4 » et « Contribution zone N°5 » correspondent respectivement aux contributions identifiées sur la référence silicium (surface de la zone N°4) (bleu) et sur la référence AHM (surface de la zone N°5) (rouge).

Cependant, nous pouvons observer que pour l'oxygène, le carbone et le silicium des gravures « STI » et « TRENCH », les contributions des zones N°4 et N°5 ne sont pas suffisantes pour interpréter ces spectres de la zone N°36. De plus, le décalage énergétique du silicium oxydé du pic Si 2p détecté sur la zone N°5 après les deux gravures « STI » et « TRENCH », avec et sans l'utilisation du flood gun, ne correspond pas au décalage observé sur le pic Si 2p de la zone N°36. Il semble que le décalage en énergie du silicium oxydé détecté sur la zone N°36 soit beaucoup plus proche du spectre obtenu sur la ligne de la zone N°46 (*a priori* AHM) que de la zone N°5 (référence AHM).

Ainsi, pour déterminer les composantes des pics détectées sur la zone N°36, il a été nécessaire de réajuster le poids de certaines composantes des contributions des zones N°4 (référence silicium) et N°5 (référence AHM). Pour ce faire, les énergies de liaison des composantes n'ont pas été modifiées – afin de correspondre le plus possible à ce qui a été observé sur les pics de la zone N°36 – et ce sont les aires des composantes ont été majoritairement modifiées. Le tableau en Annexe 7 décrit l'ensemble des modifications réalisées sur les composantes des contributions des zones N°4 et N°5 en tenant compte des diverses observations réalisées sur les compositions de la zone N°46 et des chimies de gravure. La plupart des modifications effectuées ont concernés les contributions de la zone N°5 (référence AHM) car la proportion du matériau AHM est plus importante par rapport au silicium : pour rappel, la largeur de la ligne (*a priori* AHM) était de 300 nm alors que celle de la tranchée (*a priori* silicium) était de 200 nm. Avec une taille de sonde de 300x700  $\mu\text{m}^2$ , 60 % du signal provient des lignes et 40% du silicium de la tranchée.

Ainsi, les contributions des zones N°4 (référence silicium) et N°5 (référence AHM) identifiées sur les pics de la zone N°36 (Figure IV-42) ont été attribuées respectivement aux contributions du silicium du fond des tranchées et au matériau AHM des lignes de cette zone, à l'exception du pic Si 2p. Afin de déterminer la composition chimique du fond des tranchées après les deux gravures, seuls les pics attribués à la contribution du silicium (zone N°4) ont été pris en compte dans la quantification.

#### IV.3.2 Analyses XPS par résolution angulaire (AR-XPS) des lignes et flancs de tranchée basées sur l'effet de charge différentiel

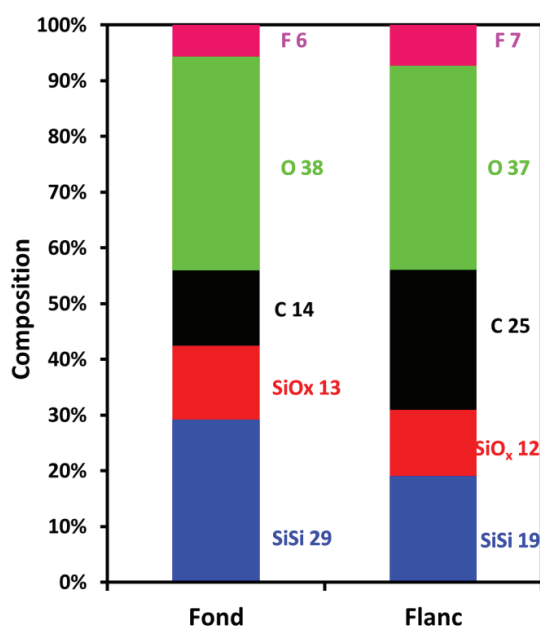
La méthodologie pour déterminer la composition chimique de la surface des fonds des tranchées (*a priori* en silicium) et des lignes (*a priori* AHM) de la zone N°36 est utilisée dans le cas des analyses XPS résolues en angles pour déterminer la composition chimique de la surface des flancs de gravures (*a priori* en silicium) de la zone N°36.

Après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH », pour collecter les photoélectrons provenant des flancs de gravure et afin de masquer le signal issu du fond des tranchées, les analyses AR-XPS ont été réalisées à des angles de collection de respectivement 45° et 30° (expérimentations détaillées en II.3.2.1.a.iv et II.3.2.2). Les spectres XPS du fluor, de l'oxygène, du carbone, du silicium et du brome avec et sans l'utilisation du flood gun à 45° et à 30° sont représentés en Annexe 8. Sur ces spectres, nous pouvons clairement noter l'impact de la neutralisation de charges sur les lignes et sur les flancs de manière identique aux spectres déjà présentés dans les parties précédentes pour la zone N°46 et la zone N°36 à un angle de 0°. Afin de déterminer la composition chimique des flancs après les deux gravures (à 45° et à 30°), seuls les pics attribués à la contribution du silicium (aucun décalage énergétique lors de la neutralisation de l'effet de charge) ont été pris en compte dans la quantification.

Les décompositions des spectres AR-XPS à haute résolution en énergie du fluor, de l'oxygène, du carbone, du silicium et du brome détectés après la gravure « STI » (à 45°) et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » (à 30°) ont été réalisées en appliquant la méthodologie présentée précédemment. A partir de ces décompositions des pics, la composition chimique des fonds et des flancs des tranchées après chacune des gravures ont été déterminés et sont présentées respectivement en Figure IV-43 et Figure IV-44.



Après la gravure « STI » (Figure IV-43), comme attendu la surface du fond de tranchée a une composition chimique relativement proche de la surface de la zone N°4 (référence silicium) (Figure IV-22) et elle est néanmoins différente de celle des fonds de tranchée de la zone N°46 (Figure IV-38). Nous détectons, dans le cas des fonds de tranchée, le signal du substrat (Si-Si) à hauteur de 29 % atomique mais également différentes formes d'oxyde/sous-oxydes de silicium, majoritairement sous forme de SiO<sub>2</sub> (11 % atomique), mais aussi Si<sup>+</sup> (1,7 % atomique), qui peut être également attribué à du carbure de silicium (Si-C) comme nous l'avons vu dans la partie IV.1.2.1, et Si<sup>2+</sup> et Si<sup>3+</sup> (< 1 % atomique). La surface comporte également 14 % atomique de carbone dont la principale composante est attribuée aux résidus hydrocarbonés issus de l'atmosphère C-C/C-H (10 % atomique), mais aussi 1,6 % atomique de C-Si, et environ 2,4 % atomique de composantes C-F. La chimie de la gravure « STI » est détectée comme attendu avec approximativement 6 % atomique de fluor. La moitié étant attribuée aux liaisons F-C, et environ 2,8 % qui correspond à des liaisons de fluor sous d'autres formes (non identifiées). La principale contribution de la surface du fond de tranchée correspond à l'oxygène (38 % atomique). Plus de la moitié de cette contribution est liée à la composante O-Si (24 % atomique), le reste étant attribué aux liaisons O-H (5,5 %) et H-O-H (9 %).



(a)

	Comp	Energie de liaison (eV)	Fonds	Flancs
F 1s	F-C	688,0	3,1	4,6
	F 1s	686,9	1,7	2,5
	F 1s	689,6	1,0	0,2
O 1s	O-Si	533,1	24,1	22,8
	H <sub>2</sub> O	533,7	8,7	2,8
	O-H / O <sub>2</sub>	532,2	5,5	5,8
Si 2p	Si-Si 3/2	99,3	19,5	12,7
	Si-Si 1/2	99,9	9,7	6,4
	SiO <sub>2</sub>	103,7	11,1	10,4
	Si <sup>+</sup>	100,3	1,7	1,1
	Si <sup>2+</sup>	101,1	0,3	0,3
	Si <sup>3+</sup>	101,9	0,2	0,1
C 1s	CC / C-H	285,5	9,6	17,7
	C-Si	283,7	1,6	2,9
	C*-CF	287,2	1,5	2,8
	C-F	289,8	0,9	1,7

(b)

Figure IV-43 : Composition (pourcentage atomique) calculée à partir des spectres AR-XPS sur les fonds et les flancs de tranchée de la zone N°36 après la gravure « STI » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques.

La composition chimique de surface des flancs de tranchée est relativement proche de celle du fond des tranchées. Néanmoins plus de carbone (+9 % atomique) est détecté, en raison d'une augmentation des liaisons C-C (+8 % atomique), des liaisons C-F (+2,1 % atomique) et des liaisons C-Si (+1,4 % atomique). Le signal du substrat est à l'inverse moins important (-10 % atomique) que le fond de tranchée.

Sur les flancs des tranchées, il semble donc que la couche de passivation soit plus importante que celle présente sur le fond des tranchées (moins de signal du substrat), mais par contre plus fortement carbonée que sur le fond. La chimie de la gravure (fluor) se retrouve donc également sur le fond et sur les flancs.

Après les deux gravures « STI » et « TRENCH » (Figure IV-44), les fonds et flancs de tranchée fournissent des spectres et donc des compositions relativement proches. Plus de la moitié du signal détecté sur ces deux surfaces est attribué à la contribution de l'oxygène (respectivement 56 et 55 % atomique). Le signal du substrat est par contre plus élevé sur les flancs que sur les fonds (27 contre 19 % atomique). Ce qui suggère que, dans ce cas-ci, la couche de passivation est moins importante (plus fine ?) sur les flancs que sur les fonds. Le carbone a une contribution plus importante pour les fonds (13 % atomique) que pour les flancs (9 % atomique), essentiellement en raison des composantes C-C/C-H (11 % atomique pour les fonds et 8 % atomique pour les flancs). Du silicium non métallique est également détecté (10 % atomique pour les fonds contre 8 % atomique pour les flancs), essentiellement en tant que SiO<sub>2</sub> (9 % atomique contre 7 % atomique). Des traces de fluor, (< % atomique), apporté par la chimie de la première gravure « STI » sont détectées. Comme détecté sur les surfaces de référence des zones N°4 et N°5, le brome apporté par la chimie de gravure « TRENCH » n'est présent que sous forme de traces uniquement.

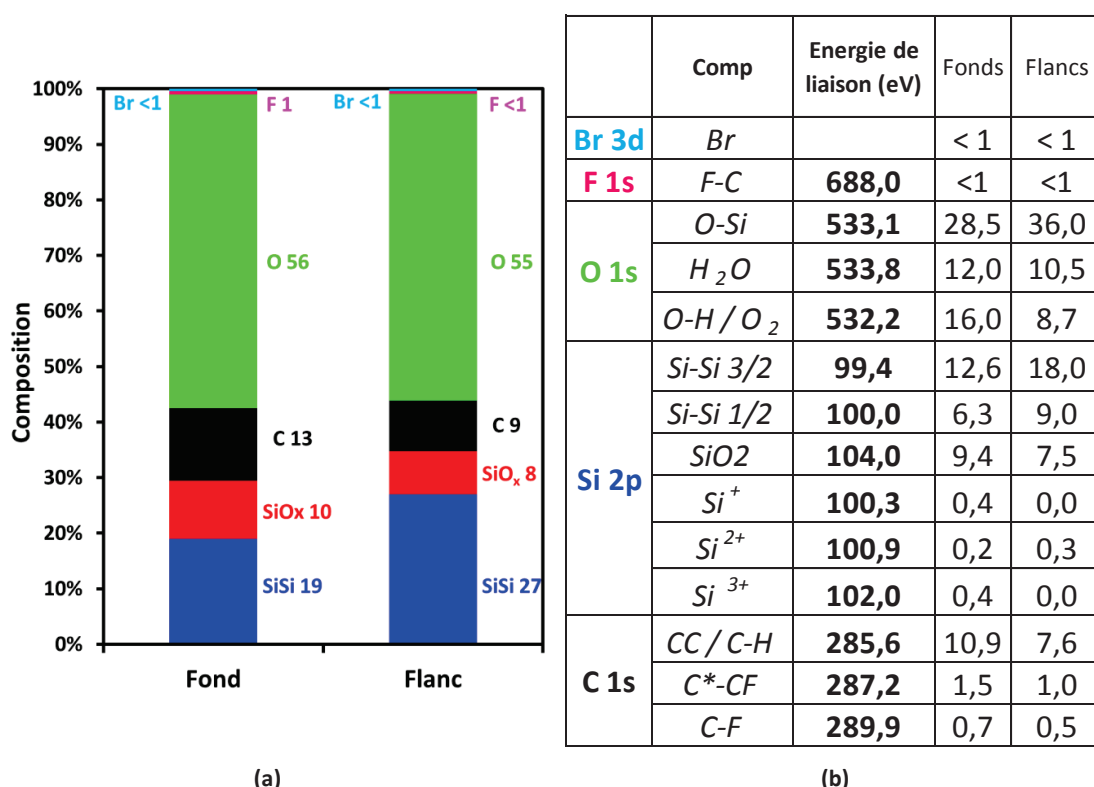


Figure IV-44 : Composition (pourcentage atomique) calculée à partir des spectres AR-XPS sur les fonds et des flancs de tranchées de la zone N°36 après les gravures « STI » et « TRENCH » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques.



Il est surprenant de détecter une aussi grande proportion d'oxygène sur ces surfaces, et en plus que la proportion de la composante O-Si soit si élevée (plus de 28 % atomique pour les fonds et plus de 36 % atomique pour les flancs). En effet, cela ne correspond pas à la proportion des contributions  $\text{SiO}_x$  détectées sur ces surfaces (respectivement de 10,4 % atomique pour les fonds et de 7,8 % atomique pour les flancs). Comme nous l'avons cité précédemment, seules les contributions ne présentant aucun effet de charge ont été attribuées au signal d'une surface conductrice et donc à du silicium, que ce soit pour les fonds ou les flancs de tranchée (en fonction de l'angle d'analyse). Les pourcentages atomiques d'oxygène de 56 et 55 % pour les fonds et les flancs après les deux gravures sont caractéristiques d'un signal d'oxygène provenant d'une surface ne présentant aucun effet de charge.

Cependant, en étudiant plus attentivement les pics du silicium Si 2p des fonds et des flancs de tranchées (Figure IV-45), deux contributions (silicium et matériau AHM) sont observées lorsque le flood gun est appliqué. Cela signifie que du silicium oxydé sous différentes formes ( $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$ ) est détecté à la fois en surface du silicium mais également en surface du matériau AHM. L'oxygène détecté et initialement attribué à la surface du silicium (Figure IV-44) provient donc également de la surface du matériau AHM mais ne subissant aucun effet de charge.

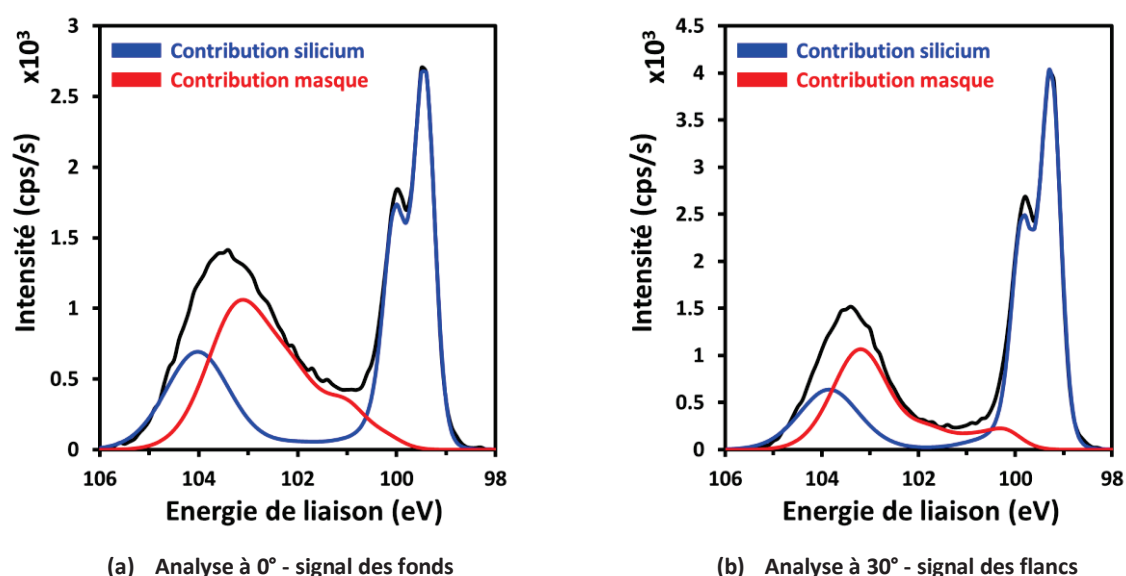


Figure IV-45 : Spectres XPS Si 2p de la zone N°36 après les deux gravures « STI » et « TRENCH » avec (ON) utilisation du flood gun pour les fonds (a) et les flancs (b) des tranchées.

Cette observation n'est pas surprenante, surtout si nous considérons les résultats XPS et ToF-SIMS obtenus sur la ligne (*a priori* AHM) de la zone N°46 (IV.2.1.2.a, IV.2.2.1 et

Annexe 5). En effet, ces résultats avaient montré que des liaisons  $\text{O-Si}$  ne subissant aucun effet de charge avaient été détectées pour la contribution du matériau AHM (Figure IV-28), alors que certaines contributions du silicium subissaient un décalage en énergie lors de l'application du flood gun (Figure IV-30).

La méthodologie basée sur les contributions de références de la zone N°4 (silicium) et de la zone N°5 (matériau AHM) n'est donc pas parfaite. La méthodologie devrait être affinée afin que les contributions de références injectées dans la décomposition des pics XPS correspondent mieux aux compositions des structures de la zone N°36. Il serait notamment utile d'arriver à intégrer les contributions des spectres des lignes et des fonds de tranchée de structures de plus grandes dimensions (notamment de la zone N°46). Sachant que des résidus de gravure à base de AHM peuvent se redéposer sur la surface des fonds et des flancs des tranchées, et qu'inversement, des résidus de gravure à base de silicium peuvent également se redéposer sur le matériau AHM de la ligne, chacune de ces contributions ayant des décalages énergétiques différents, la méthodologie est actuellement trop complexe pour l'identification précise des contributions dans le cas des flancs de tranchée.

#### IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, des caractérisations chimiques de surface par XPS et par ToF-SIMS ont été réalisées sur un wafer spécialement conçu pour cette étude mais correspondant à des structures réalistes par rapport à l'application industrielle. Les matériaux de références, tels que le matériau AHM (zone N°5) et le silicium (zone N°4), ainsi que des structures de tests comportant une alternance de lignes et de tranchées de différentes dimensions (zones N°46 et N°36) après qu'ils aient subi deux procédures de gravure plasma différentes (« STI » vs. « STI » et « TRENCH »). Cette démarche nous a permis de mettre en place une méthodologie analytique destinée à déterminer la composition chimique de la couche de passivation présente en surface des flancs de tranchée gravés.

Par ailleurs, nous avons utilisé l'approche multi-technique pour caractériser la composition chimique de surface des matériaux utilisés comme références dans cette étude, à savoir le matériau AHM et le silicium. La complémentarité des techniques XPS et ToF-SIMS nous a permis d'analyser avec précision la couche superficielle recouvrant chacune de ces surfaces après qu'ils aient subi deux procédures de gravure plasma différentes. La chimie fluorocarbonée ( $\text{CF}_4$  et  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) de la gravure « STI » a été détectée en surface du matériau AHM comme en surface du silicium. La chimie ( $\text{O}_2$  et  $\text{HBr}$ ) de la seconde gravure « TRENCH », a également été détectée à la fois en extrême surface (brome détecté en ToF-SIMS sur le matériau AHM gravé), et à la fois un peu plus en profondeur dans le silicium (brome non détecté en ToF-SIMS mais détecté par XPS). L'oxygène apporté par la gravure a par ailleurs été détecté significativement sur l'ensemble de ces surfaces.

Cette approche multi-technique a également été utilisée dans le cas d'une structure de test (zone N°46) comportant des lignes et des tranchées gravées de larges dimensions (largeur de lignes et de tranchées de 200  $\mu\text{m}$ ). L'avantage de cette structure est qu'elle a permis des caractérisations XPS et ToF-SIMS séparément sur les lignes (*a priori* AHM) et sur les fonds de tranchée (*a priori* silicium) afin de déterminer l'impact de la gravure sur la composition chimique de chacune de ces surfaces.

Les caractérisations chimiques complémentaires ainsi que la méthode basée sur l'effet de charge différentiel nous ont permis de mettre en évidence un dépôt de résidus du matériau AHM gravé sur la surface de silicium du fond de tranchée, et inversement, un dépôt de résidus du fond de tranchée gravé sur la surface de la ligne. Le matériau AHM et le silicium ayant des propriétés électriques différentes, les résidus de silicium sur le matériau AHM et inversement les résidus du matériau AHM sur le silicium ont mené à des décalages en énergie en XPS différents lors de la neutralisation des charges de surface. Ces observations ont servi de base pour une identification de compositions hétérogènes (suite aux dépôts) mais ont aussi amené à une complexité supplémentaire pour déterminer la composition chimique de surface des flancs de tranchées de structures ayant des alternances de lignes et de tranchées de plus faibles dimensions.

Ainsi lorsque nous avons cherché à déterminer la composition chimique des fonds et des flancs de tranchée d'une structure ayant des lignes et des tranchées de dimensions proches de la structure mise au point pour concevoir les puces de dernière génération à STMicroelectronics, les caractérisations XPS, réalisées sur une zone large, n'ont pas permis de déterminer précisément la composition chimique de surface des fonds et flancs de tranchée.

Pour ce faire, nous avons mis en place une méthodologie analytique basée sur l'effet de charge différentiel et sur l'utilisation des compositions chimiques des matériaux de références afin de séparer les informations provenant du matériau AHM et du silicium. Des analyses XPS conventionnelles et résolues en angles ont permis d'analyser les fonds et les flancs de tranchée. La composition chimique de la couche de passivation sur les flancs de gravure est apparue très proche de celle des fonds de tranchée après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». Les chimies de gravure fluorée (gravure « STI ») et oxygénée (gravure « TRENCH ») sont particulièrement bien détectées sur les flancs. Le brome de la gravure « TRENCH » n'est quant à lui détecté que sous forme de traces et est difficilement quantifiable. La couche de passivation sur les flancs est formée par du  $\text{SiO}_x$  avec  $x = \{1, 2, 3\}$  et en majorité du  $\text{SiO}_2$ , par du carbone lié à la contamination hydrocarbonée, par de l'oxygène sous forme  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O-H}$  ainsi que par du fluor (principalement après la gravure « STI »).

Cependant, la détection, notamment de silicium oxydé sur le matériau AHM, montre que cette méthodologie analytique n'est pas suffisante pour caractériser précisément la composition chimique des flancs et des fonds de tranchée. Il serait préférable d'utiliser les compositions chimiques du matériau AHM et du silicium déterminées sur la zone N°46, mais cela rend encore plus complexe l'identification précise des contributions.

Au niveau des recommandations pour déterminer la composition chimique des flancs de gravure de structures proches de celles des puces produites à STMicroelectronics, il est actuellement conseillé, à chaque changement de procédé de gravure plasma, et ce afin de déterminer la composition chimique de la couche de passivation des flancs, de remettre en place cette méthodologie sur les structures tests de grandes dimensions puis de combiner cette méthodologie avec des analyses ARXPS sur la structure test de dimensions proches de la structure finale.

## Conclusion générale

---

Les contrôles physico-chimiques des matériaux font partie intégrante de la conception des dispositifs microélectroniques. L'innovation dans ce domaine est caractérisée par l'intégration de nouveaux matériaux ainsi que le développement de structures de dimensions de plus en plus réduites. Ces développements ont renforcé les besoins de caractérisation chimique afin de contrôler avec précision les états de surface des matériaux pour assurer un bon fonctionnement des dispositifs.

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse CIFRE a été réalisé et il a ainsi eu pour objectif de développer de nouvelles méthodologies de caractérisation chimique de surface afin de résoudre les enjeux de la caractérisation de nouveaux matériaux au sein de dispositifs complexes de très faibles dimensions. Ces développements ont été réalisés sur base des méthodes de caractérisation chimique de surface parmi les plus utilisées dans le domaine de la microélectronique, à savoir la spectroscopie des électrons Auger (AES), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectrométrie de masse des ions secondaires détectés par temps de vol (ToF-SIMS). De plus, l'approche multi-techniques a été privilégiée pour développer la compréhension la plus complète possible.

Une caractéristique de ce travail de thèse est qu'il a traité en parallèle de problématiques industrielles et de problématiques de caractérisation. En effet, d'une part, nous avons voulu ancrer notre thèse dans deux problématiques faisant partie intégrante des développements actuels et, d'autre part, nous avons choisi de traiter deux enjeux analytiques cruciaux dans ce même contexte.

La première problématique industrielle a concerné la compréhension des artefacts de caractérisation induits par la sonde analytique en AES et qui ont mené à une variation de la concentration atomique du fluor mesurée en surface des matériaux à faible constante diélectrique FTEOS utilisés comme matériau isolant entre les lignes métalliques (IMD) dans l'étape du BEOL de la fabrication des puces microélectroniques. La seconde problématique industrielle a été d'obtenir une caractérisation de zones difficilement accessibles par les techniques d'analyse de surface sur des structures complexes en microélectronique et en particulier de caractériser la composition chimique de la couche de passivation présente sur les flancs verticaux de tranchées ayant subi une procédure de gravure plasma en deux étapes.

Les dimensions très réduites de ces nouvelles structures ont mené à deux enjeux analytiques cruciaux. L'analyse directe sur des zones de très faibles dimensions peut mener à une modification du matériau analysé par la sonde analytique et ces artefacts doivent absolument être identifiés et intégrés aux procédures de caractérisation. Par ailleurs, l'accès même à une information limitée à une zone de dimension significativement inférieure aux dimensions des sondes analytiques n'est pas trivial mais est essentiel pour les développements actuels et futurs.

Au niveau de la première problématique industrielle, nous avons tout d'abord cherché à mieux comprendre l'origine de l'artefact de caractérisation (variation de la concentration atomique du fluor) lors de l'analyse de matériaux FTEOS par la technique AES. Pour cela, nous avons étudié l'influence de l'augmentation de la dose électronique de la sonde analytique AES sur des matériaux FTEOS ainsi que sur un matériau de référence ( $\text{SiO}_2$ ). Nous avons noté que dans des conditions de dose électronique élevée ( $1,6\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$  pour le  $\text{SiO}_2$  et  $1,9\text{E}+02 \text{ mC/cm}^2$  /  $3,1\text{E}+04 \text{ mC/cm}^2$  pour le FTEOS), la sonde analytique a mené à un changement de l'environnement chimique du silicium ainsi qu'à la diminution des intensités normalisées des électrons Auger caractéristiques des atomes d'oxygène et de fluor détectés dans l'un et/ou l'autre des deux matériaux. Ces changements chimiques ont pu être expliqués par une désorption atomique induite par le bombardement électronique identifiée dans la littérature en tant que modèle ESD. Nous avons pu observer que cette désorption atomique induite par le bombardement électronique est détectée pour des doses électroniques seuils qui ne sont pas identiques d'un matériau à l'autre. Nous avons également pu noter qu'il n'est alors pas directement possible d'anticiper la tendance de désorption atomique d'un élément chimique provoqué dans un matériau donné par la sonde électronique lors d'une analyse AES. Cela doit être déterminé pour chaque matériau donné. Notre travail a donc en particulier permis d'identifier la dose électronique seuil pour le FTEOS.

Dans un deuxième temps, nous avons développé une méthodologie expérimentale qui a permis de caractériser par XPS le changement chimique en surface du FTEOS induit en AES. La complémentarité analytique de ces équipements nous a permis d'identifier encore plus clairement que l'ESD due au bombardement électronique est un événement très localisé dans les premières couches atomiques du matériau favorisant ainsi la modification de la structure initiale ( $\text{SiO}_x\text{F}_y$ ) du FTEOS en une structure sous-oxydée de type  $\text{SiO}_x$ .

En considérant une analyse réalisée directement en surface de matériaux situés dans l'empilement des couches des puces microélectroniques miniaturisées, ce changement chimique en extrême surface doit être pris en compte. Plusieurs précautions ont été envisagées pour minimiser l'ESD et ainsi diminuer le risque de modification chimique de l'extrême surface de ces matériaux par la sonde d'analyse : la réduction de l'intensité du faisceau électronique incident, la réduction du temps d'acquisition ainsi que l'augmentation de l'aire d'analyse. Il serait en effet intéressant de réaliser des cartographies chimiques de plus grandes dimensions par AES, englobant à la fois la couche de FTEOS mais aussi les couches sur et sous-jacentes. Dans ces conditions, la dose électronique de la sonde peut être largement réduite (en fonction des dimensions choisies pour la cartographie) tout en devant permettre l'extraction des spectres correspondant au seul FTEOS. Faute de temps, nous n'avons toutefois pas pu réaliser ce complément d'étude.

Au niveau de la seconde problématique industrielle, les travaux de cette thèse ont été réalisés sur des structures de tests comportant ou non des motifs de gravure de différentes dimensions. De cette manière, dans un premier temps, deux structures de tests de référence d'un wafer (zones N°5 et N°4) correspondant à des matériaux différents (matériau AHM pour la zone N°5 et silicium pour la zone N°4) et ne comportant aucun motif de gravure ont pu être caractérisées par XPS et par ToF-SIMS. Les analyses complémentaires sur ces zones avant gravure, après gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » ont permis de déterminer les compositions chimiques en surface de ces matériaux. Celles-ci ont servi de références pour l'identification des compositions chimiques des surfaces lors d'analyses sur des structures plus complexes comportant des motifs de gravure de différentes dimensions.

Ainsi, nous avons pu noter que pour chacune de ces surfaces après les deux procédures de gravure plasma, la structure de base du matériau de chacune des zones est détectée. Le matériau AHM de la zone N°5 est détecté (via les hybridations C sp<sup>2</sup> et C sp<sup>3</sup> du carbone en XPS et via les signatures C<sub>x</sub>H<sub>y</sub><sup>+/-</sup> en ToF-SIMS) avec une présence supplémentaire d'oxygène et d'azote sous des formes similaires à celles détectées avant gravure (via les liaisons C-O et C-N du carbone et les pics O 1s et N 1s en XPS et via la signature de l'oxygène – O<sup>-</sup> – et de l'azote –C<sub>x</sub>N<sup>-</sup> – en ToF-SIMS). Le silicium de la zone N°4 est également bien détecté : le silicium métallique du substrat (détection des liaisons Si-Si en XPS) avec également une oxydation lié à la contamination de l'air (détection de SiO<sub>2</sub> en XPS et détection de la signature d'un silicium oxydé – Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>-</sup> – en ToF-SIMS). Les chimies liées aux deux procédures de gravures (respectivement CF<sub>4</sub> et CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> pour la gravure « STI » et O<sub>2</sub> et HBr pour la gravure « TRENCH ») sont bien détectées en surface des matériaux AHM (zone N°5) et silicium (zone N°4). L'utilisation combinée de l'XPS et du ToF-SIMS nous a permis de déterminer les réactions de ces chimies avec les surfaces des matériaux de bases (matériau AHM et silicium) constituant les zones de références (respectivement zone N°5 et zone N°4).

Dans un deuxième temps, les résultats de ces expérimentations nous ont permis de définir précisément les compositions chimiques en surface après la gravure de structures avec motifs de grandes dimensions (200 µm – cas de la zone N°46 du wafer). Ainsi, des caractérisations en XPS et en ToF-SIMS ont pu être réalisées avec des tailles de sondes adéquates, en surface d'une ligne (*a priori* AHM) et en surface d'un fond de tranchée (*a priori* silicium) de la zone N°46. De cette manière, les analyses ont permis d'observer que la gravure a un impact à ne pas négliger sur la composition chimique de surface de ces matériaux et que l'effet de charge différentiel observé sur ces surfaces en XPS est un outil de caractérisation particulièrement utile. En effet, d'une part, contrairement aux zones de référence N°4 et N°5, tant l'analyse de la ligne que l'analyse du fond de tranchée ont révélé la présence de résidus de gravure liés à l'autre matériau ; et, d'autre part, les contributions du matériau AHM et du silicium peuvent être séparées grâce à l'analyse de l'effet de charge différentiel en XPS (comparaison des spectres acquis sans et avec flood gun).

Enfin, dans une dernière partie, nous avons pu caractériser la composition chimique en surface des fonds et des flancs de tranchée d'une structure à géométrie complexe avec des motifs de dimensions proches de la structure mise au point pour concevoir les puces de dernière génération à STMicroelectronics (zone N°36). Les analyses XPS (taille de sonde minimale de 15 µm) ne permettent pas de déterminer directement la composition chimique en surface des flancs des motifs de dimension réduite de cette structure (< 1 µm). L'utilisation combinée de l'effet de charge différentiel avec l'analyse en résolution angulaire de l'XPS (AR-XPS) et avec les compositions chimiques des zones de référence (zones N°4 et N°5), a cependant permis de mettre au point une méthodologie analytique capable de déterminer la composition chimique de la couche de passivation des fonds et des flancs de tranchées. La composition chimique de la couche de passivation sur les flancs de gravure est apparue très proche de celle des fonds de tranchée après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». Les chimies de gravure fluorée et oxygénée sont particulièrement bien détectées sur les flancs. Le brome de la gravure « TRENCH » n'est quant à lui détecté que sous forme de traces et est difficilement quantifiable. La couche de passivation sur les flancs est formée par du SiO<sub>x</sub> avec x = {1, 2, 3} et en majorité du SiO<sub>2</sub>, par du carbone lié à la contamination hydrocarbonée, par de l'oxygène sous forme H<sub>2</sub>O et O-H ainsi que par du fluor (principalement après la gravure « STI »).



Cependant, la détection, notamment de silicium oxydé sur le matériau AHM, montre que cette méthodologie analytique n'est pas suffisante pour caractériser encore plus précisément la composition chimique des flancs et des fonds de tranchée. Il serait préférable de considérer les compositions chimiques du matériau AHM et du silicium déterminées sur la zone N°46 comme références pour la zone N°36, mais cela rend encore plus complexe l'identification précise des contributions.

Ainsi, les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis d'apporter des connaissances importantes sur la composition chimique en surface de matériaux, tels que le FTEOS des IMD du BEOL et la couche de passivation des flancs de tranchée de gravure plasma, particulièrement utilisés actuellement dans le secteur de la microélectronique pour le développement de dispositifs de dernière génération. De plus, ces travaux ont permis, et notamment par l'utilisation de l'approche multi-techniques, dans une première étude de comprendre les phénomènes d'interactions de la sonde analytique sur des matériaux à faibles constante diélectriques induisant des artefacts de caractérisations, et dans une seconde étude de mettre au point une méthodologie analytique permettant la caractérisation de surfaces difficilement accessibles par les techniques utilisées.

De ces travaux peuvent découler plusieurs perspectives de travail. En effet, du point de vue analytique sur les matériaux FTEOS, il serait intéressant de développer une méthodologie permettant la quantification des atomes d'oxygène et de fluor sur des couches de très faibles dimensions ( $< \mu\text{m}$ ) intégrées dans l'empilement des couches des produits par la réalisation notamment de cartographies chimiques de dimensions plus grandes que l'épaisseur des couches. La réduction des dimensions des puces microélectroniques continue actuellement sa progression et des matériaux plus performants que le FTEOS (à savoir les Black Diamond 1 et 2 –  $\text{SiOC(H)}$  et  $\text{SiOC(H)}$  poreux) sont désormais intégrés en tant qu'IMD du BEOL des toutes dernières générations de puces microélectroniques. Ainsi, il serait intéressant de mettre en place un protocole analytique capable de déterminer la composition chimique en surface de ces matériaux afin d'anticiper de futurs besoins analytiques.

L'étape de gravure plasma en microélectronique a encore un bel avenir pour définir, en plus de l'étape de photolithographie, les dimensions caractéristiques des futurs composants de bases des puces. Il serait donc intéressant dans la continuité de ce travail de thèse, de poursuivre la mise au point d'une méthodologie analytique permettant la caractérisation chimique encore plus précise de la couche de passivation présente sur les flancs de tranchée après gravure par l'utilisation des compositions chimiques déterminées sur les lignes et fonds de tranchée de structures de plus grandes dimensions (zone N°46 du wafer). De plus, de nouvelles tranchées d'isolations (STI) sont actuellement définies à STMicroelectronics pour les dispositifs avancés de dimensions réduites. En effet, les flancs des tranchées d'isolations sont cette fois-ci composés après gravure plasma par une alternance de  $\text{SiO}_2$  et de silicium du substrat. La méthodologie analytique ainsi développée dans nos travaux serait donc à adapter pour pouvoir caractériser séparément la composition chimique de la couche de passivation présente sur le  $\text{SiO}_2$  et sur le silicium des flancs de gravure. La présence supplémentaire du  $\text{SiO}_2$ , en plus de matériau AHM des lignes et du silicium du substrat des flancs est susceptible de complexifier la méthodologie basée sur l'effet de charge différentiel.

La loi de Moore a encore prévu une réduction des dimensions des puces microélectroniques dans les années à venir. Il apparaît donc que pour les dimensions annoncées, l'intégration de nouveaux matériaux est indispensable et certaines techniques de caractérisation ne pourront alors plus être utilisées sur ces matériaux et ces structures. Ainsi, la mise au point de nouvelles méthodologies analytiques est indispensable







## Références bibliographiques

---

- [1] «Intel Timeline: A History of Innovation,» Intel Corporation, [En ligne]. Available: <http://www.intel.fr/content/www/fr/fr/history/historic-timeline.html>.
- [2] «Le Microprocesseur,» [En ligne]. Available: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Microprocesseur>.
- [3] F. Gaffiot, «De la microélectronique au nanomonde : 35 ans de recherche en électronique,» [En ligne]. Available: <http://histoire.ec-lyon.fr/index.php?id=641>.
- [4] F. Fagin, T. Klein et L. Vadasz, «Insulated gate field effect transistor integrated circuits with silicon gates,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 16, p. 236, 1969.
- [5] «Portail du Ministère de l'économie des industrie et du numérique,» 2013. [En ligne]. Available: <http://www.entreprises.gouv.fr/politique-et-enjeux/programme-nano-2017>.
- [6] «Silicon,» Mai 2014. [En ligne]. Available: <http://www.silicon.fr/process-28-nm-fd-soi-stmicroelectronics-samsung-convolent-en-juste-noce-94361.html>.
- [7] A. El Hajj Diab, Thèse : Grenoble, Nano Electronique et Nano Technologies – Université de Grenoble, 2012.
- [8] «Novellus Systems Extends Ashable Hard Mask Process Technology on Vector Express Platform,» Lam RESEARCH, 2008. [En ligne]. Available: <http://investor.lamresearch.com/releasedetail.cfm?releaseid=753349>.
- [9] T. Gupta, “Copper Interconnect Technology”, New York: Springer, 2009.
- [10] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Lacopi, S. H. Brongersma et Z. S. Yanovitskaya, *Journal of Applied Physics*, vol. 93, n°111, pp. 8793-8841, 2003.
- [11] «ITRS Home,» International Technology Roadmap for Semiconductors, 2015. [En ligne]. Available: <http://www.itrs.net>.
- [12] J. B. Hasted, “Physics of atomic collisions”, Butterworths, 1964.
- [13] J. L. Field et F. H. Franklin, “Electron impact phenomena”, Academic Press, 1962.
- [14] E. W. Mac Daniel, “Collision phenomena ion ionized gases”, John Wiley and Sons Inc., 1964.

- [15] R. I. Reed, « Ion production by electron impact », Academic Press, 1962.
- [16] A. Naja, thèse : Paris, Laboratoire des Collisions atomiques et Moléculaires – Université Paris-sud 11, 2008.
- [17] M. T. Postek, “The Scanning Electron Microscope” dans “Handbook of charged Particle Optics”, CRC Press, 1997.
- [18] C. G. Pantano et T. E. Madey, *Application of Surface Science*, vol. 7, pp. 115-141, 1981.
- [19] J. F. Watts et J. Wolstenholme, “An Introduction to surface analysis by XPS and AES”, Wiley, 2003.
- [20] M. Quintin, *Journal de Physique IV*, vol. 6, Juillet 1996.
- [21] M. O. Krause, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 8, p. 307, 1979.
- [22] D. R. Penn, *Physics Review B*, vol. 35, p. 482, 1987.
- [23] S. Tanuma, C. J. Powell et D. R. Penn, *Surface Science*, vol. 192, p. L849, 1987.
- [24] S. Tanuma, C. J. Powell et D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis*, vol. 11, p. 577, 1988.
- [25] S. Tanuma, C. J. Powell et D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis*, vol. 17, p. 911, 1991.
- [26] S. Tanuma, C. J. Powell et D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis*, vol. 17, p. 927, 1991.
- [27] S. Tanuma, C. J. Powell et D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis*, vol. 20, p. 77, 1993.
- [28] S. Tanuma, C. J. Powell et D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis*, vol. 21, p. 165, 1994.
- [29] K. D. Childs, B. A. Carlson, L. A. Lavanier, J. F. Moulder D. F. Paul, W. F. Stickle et D. G. Watson, “Handbook of Auger Electron Spectroscopy”, vol. 3rd, USA: Physical Electronics, Inc, 1995.
- [30] P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber et N. C. MacDonald, “Handbook of Auger Electron Spectroscopy”, Edina, 1972.
- [31] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg, « Processus d'interaction entre photons et atomes », E. Sciences, Éd., Les Ulis, 1996.
- [32] W. Greiner, « Mécanique quantique : une introduction », S. S. & B. Media, Éd., 1999.
- [33] D. Briggs et J. T. Grant, “Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron spectroscopy”, IMPublications and SurfaceSpectra Limited, 2003.
- [34] D. A. Skoog, F. J. Holler et T. A. Nieman, Principes d'analyse instrumentale, De Boeck Supérieur, 2003.

- [35] R. Didier, « Chimie générale », J. b baillère et Lavoisier, 3rd Ed. Paris, 1988.
- [36] E. Sokolowski, C. Nording et K. Siegbahn, *Physical Review*, vol. 110, p. 776, 1958.
- [37] C. J. Powell, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 47, pp. 197-214, 1988.
- [38] A. Jablonski, S. Tanuma et C. J. Powell, *Surface and interface Analysis*, vol. 38, pp. 76-83, 2006.
- [39] C. Verdeil, Thèse : Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine – Université de Lorraine, 2008.
- [40] H. Hijazi, Thèse : Caen, Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique – Université de Caen Basse-Normandie, 2011.
- [41] D. Vernhet, A. Chetoui, K. Wohrer, M. F. Politis *et al*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol 24-25 Part 1, pp. 205-208, 1987.
- [42] P. Sigmund et C. Clausen, *Journal of Applied Physics*, vol. 52, N°2, p. 990, 1981.
- [43] J. F. Ziegler, J. P. Biersack et U. Littmark, “The stopping and ranges of ions in solids”, vol. 1, New York: Pergamon press, 1985.
- [44] W. Takeuchi et Y. Yamamura, *Radiation Effects*, vol. 71, p. 53, 1983.
- [45] P. Sigmund, *Physical Review*, vol. 184, n°12, pp. 383-416, 1969.
- [46] Y. Yamamura et H. Tawara, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 62, n°12, pp. 149-253, 1996.
- [47] B. Bradley, *Physical Review*, vol. 93, n°14, pp. 719-728, 1954.
- [48] Y. Yamamura, *Radiation Effects*, vol. 80, n°11-2, pp. 57-72, 1984.
- [49] A. Delcorte et P. Bertrand, *Surface Science*, vol. 97, pp. 412-413, 1998.
- [50] J. C. Vickerman et I. S. Gilmore, *Surface Analysis - The principal techniques* 2nd éd., Chichester: WILEY, 2009.
- [51] A. Benninghoven, *Zeitschrift für Physik*, vol. 230, p. 403, 1970.
- [52] F. Adams, R. Gijbels et R. Van Grieken, *Inorganic Mass Spectrometry*, J. W. a. Sons, Éd., New York, 1988.

- [53] «Evans Analytical Group,» [En ligne]. Available: <http://www.eag.com/>.
- [54] D. R. Baer, P. Xiong-Skiba, A. N. Shultz, L. Q. Wang et M. H. Engelhard, *Surface Science Spectra*, vol. 5, p. 193, 1998.
- [55] N. Petrik, K. Knutsen, A. S. Lea, D. M. Camaioni et T. M. Orlando, *Journal of Physic and Chemistry B*, vol. 104, p. 1563, 2000.
- [56] M. L. Knotek et P. J. Feibelman, *Surface Science*, vol. 90, p. 78, 1979.
- [57] P. C. Rieke, D. R. Baer, G. E. Fryxell, M. H. Engelhard et M. S. Porter, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 11, p. 2292, 1993.
- [58] D. R. Baer et M. T. Thomas, *Applied Surface Science*, vol. 26, p. 150, 1986.
- [59] E. Ravizza, S. Spadoni, S. Grasso et M. E. Vitali, *Surface and Interface Analysis*, vol. 45, pp. 398-401, 2013.
- [60] D. W. Goodman, *Journal of Vacuum Science Technology A*, vol. 14, n°13, pp. 1526-1531, 1996.
- [61] J. R. Shallenberger, D. A. Cole, S. W. Novak et R. L. Moore, *Ion implantation Technology Proceedings*, vol. 1, pp. 79-82, 1999.
- [62] M. Barozzi, E. Lacob, J. A. van der Berg, M. A. Reading et C. Adelman, *Surface and Interface Analysis*, vol. 45, pp. 394-397, 2013.
- [63] M. Yoshimaru, S. Koizumi et K. Shimokawa, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 15, n°16, pp. 2908-2914, 1997.
- [64] T. M. Duncan, D. C. Douglass, R. Csencsits et K. L. Walker, *Journal of Applied Physics*, vol. 60, n°11, pp. 130-136, 1986.
- [65] J. Robertson, *Materials Science and Engineering*, vol. 37, pp. 129-281, 2002.
- [66] J. Robertson et E. P. O'Reill, *Physics Letters*, vol. 170, p. 167, 1990.
- [67] A. Erradi, Thèse : Toulouse, Laboratoire PLAsma et Conversion d'Energie – Université Paul Sabatier Toulouse III, 2011.
- [68] S. Matsuo, *Applied Physic Letters*, vol. 36, n°19, p. 768, 1980.
- [69] L. Y. Tsou, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136, n°110, pp. 3003-3006, 1989.
- [70] J. Luo, K. Ying et J. Bai, *Signal Processing*, vol. 85, pp. 1429-1434, 2005.
- [71] R. Kosiba, J. Liday, G. Ecke, O. Ambacher et J. Breza, *Journal of Electrical Engineering*, vol.

- 55, n°19-10, pp. 269-272, 2004.
- [72] H. E. Bauer, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 353, pp. 450-455, 1995.
- [73] K. Schwidtal, *Surface Science*, vol. 77, pp. 523-536, 1978.
- [74] E. N. Sickafus, *Physical Review B*, vol. 16, n°4, pp. 1436-1447, 1977.
- [75] J. C. Greenwood, M. Prutton et R. H. Roberts, *Physical Review B*, vol. 49, n°118, pp. 12485-12495, 1994.
- [76] P. A. Wolff, *Physical Review*, vol. 95, p. 56, 1954.
- [77] J. A. D. Matthew, M. Prutton, M. M. El Gomati et D. C. Peacock, *Surface and Interface Analysis*, vol. 11, p. 173, 1988.
- [78] D. A. Shirley, *Physical Review B*, vol. 5, n°112, pp. 4709-4714, 1972.
- [79] A. Duval et A. Bouquillon, «La microscopie électronique à balayage», Laboratoire de recherche des musées de France, [En ligne]. Available: <http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm>.
- [80] «3D Optical Profiler - PLu neox», Sensofar, [En ligne]. Available: <http://www.sensofar.com/sensofar/products/neox/>.
- [81] A. Benatmane, Thèse : Strasbourg, Laboratoire PHASE – Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2002.
- [82] R. Artigas, “Optical Measurement of Surface Topography”, Springer Berlin Heidelberg, pp 237-286, 2011.
- [83] P. de Groot, “Optical Measurement of Surface Topography”, Springer Berlin Heidelberg, pp 167-186, 2011.
- [84] P. de Groot, “Optical Measurement of Surface Topography”, Springer Berlin Heidelberg, pp 187-1208, 2011.
- [85] A. James, Stage de Master : Montpellier, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 2011.
- [86] G. W. Stupian, *Journal of Applied Physics*, vol. 45, n°112, pp. 5278-5282, 1974.
- [87] M. Khellafi et B. Lang, *Applied Physics A*, vol. 50, pp. 183-187, 1990.
- [88] S. Thomas, *Journal of Applied Physics*, vol. 45, n°1161, pp. 161-166, 1974.
- [89] D. Fujita, K. Onishi, T. Yakabe et K. Yoshihara, *Journal of Surface Analysis*, vol. 13, n°12, pp. 190-199, 2006.

- [90] Y. Ishikawa, *Review of Physical Chemistry of Japan*, vol. 16, n°1117, 1942.
- [91] D. Menzel et R. Gomer, *Journal of Chemical Physics*, vol. 41, p. 3311, 1964.
- [92] P. A. Redhead, *Canadian Journal of Physics*, vol. 42, p. 886, 1964.
- [93] T. Yakabe, D. Fujita et K. Yoshihara, *Applied Surface Science*, vol. 241, pp. 127-130, 2004.
- [94] L. I. Vergaraa, R. Vidal et J. Ferrona, *Applied Surface Science*, vol. 229, n°11-4, pp. 301-310, 2004.
- [95] R. Benoit, «XPS, AES, UPS and ESCA, lasurface.com», CNRS Orléans, [En ligne]. Available: <http://www.lasurface.com/accueil/index.php>.
- [96] N. Hellala, thèse : Nancy, Laboratoire de Science et Génie des Surfaces et Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie – Université Henri Poincaré, 2006.
- [97] P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner et M. Ramsteiner, *Materials Science Forum*, vol. 52, p. 41, 1990.
- [98] T. Xu, S. Yang, J. Lu, Q. Xue, J. Li, W. Guo et Y. Sun, *Diamond and Related Materials*, vol. 10, p. 1441, 2001.
- [99] G. Soto, E. C. Samano, R. Machorro, F. F. Castillon, M. H. Farias et L. Cota-Araiza, *Superficies y Vacio*, vol. 15, pp. 34-39, 2002.
- [100] C. Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban et B. Grolleau, *Physics Applied*, vol. 24, pp. 309-321, 1989.
- [101] J. Bao, H. Shi, H. Huang, P. S. Ho, M. L. Mc Swiney, M. D. Goodner, M. Moinpour et G. M. Kloster, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 28, n°12, pp. 207-215, 2010.
- [102] G. G. Condorelli, A. Motta, M. Favazza et I. L. Fragalà, *Langmuir*, vol. 22, pp. 11126-11133, 2006.
- [103] R. T. Chen, Thèse : Melbourne, Department of Chemical and Biomolecular Engineering – The University of Melbourne, 2012.
- [104] H. Jin, C. R. Kinser, P. A. Bertin et D. E. Kramer, *Langmuir*, vol. 20, pp. 6252-6258, 2004.
- [105] Y. M. Tsai, F. J. Boerio, W. J. Van Ooij et D. K. Kim, *The Journal of Adhesion*, vol. 62, pp. 127-150, 1997.

- [106] G. Xu, X. Sun, X. Qiu, J. Zhang et G. Zheng, *Chinese Journal Of Polymer Science*, vol. 12, n° 12, pp. 180-184, 1994.
- [107] A. U. Alam, M. M. Howlader et M. J. Deen, *Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 2, n°112, pp. 515-523, 2013.
- [108] F. H. Bell et O. Joubert, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol 15, n°1, pp. 88-97, 1997.
- [109] F. H. Bell et O. Joubert, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 14, n°14, pp. 2493-2499, 1996.
- [110] F. H. Bell, O. Joubert et L. Vallier, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 14, n°11, pp. 96-101, 1996.
- [111] C. C. Cheng, K. V. Guinn, I. P. Herman et V. M. Donnelly, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 13, n°14, pp. 1970-1976, 1995.
- [112] O. Joubert, E. Pargon, J. Foucher, X. Detter, G. Cunge et L. Vallier, *Microelectronics Engineering*, vol. 69, pp. 350-357, 2003.
- [113] K. V. Guinn, C. C. Cheng et V. M. Donnelly, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 13, n°12, pp. 214-226, 1995.
- [114] L. Babaud, Thèse : Grenoble, Laboratoire des Technologies de la Microélectronique – Institut Polytechnique de Grenoble – Université Joseph Fourier de Grenoble, 2010.
- [115] O. Luere, Thèse : Grenoble, Laboratoire des Technologies de la Microélectronique – Université Joseph Fourier de Grenoble, 2009.
- [116] M. von Laue, *Nobel Lectures, Physics 1901-1921*, 1915.
- [117] W. S. M. Werner, *Surface and Interface Analysis*, vol. 31, n°3, pp. 141-176, 2001.
- [118] J. F. Ziegler, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 219, pp. 1027-1036, 2004.





# Annexes

## Annexe 1

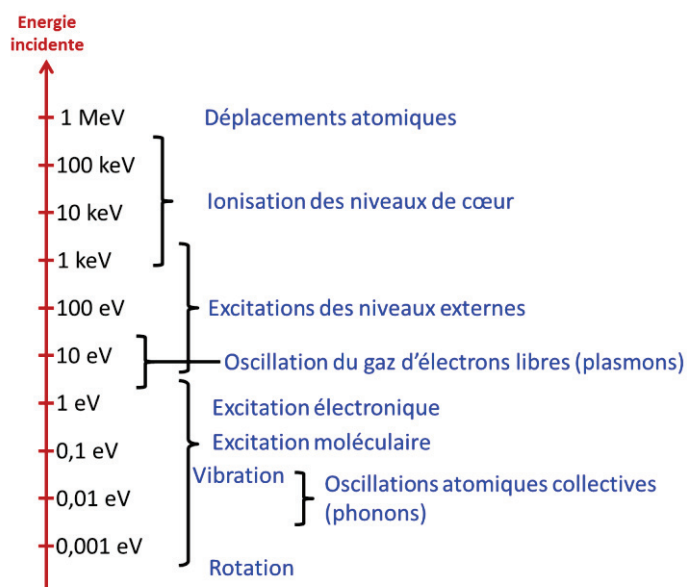


Figure 1 : Influence de l'énergie des électrons incidents sur les interactions avec la matière

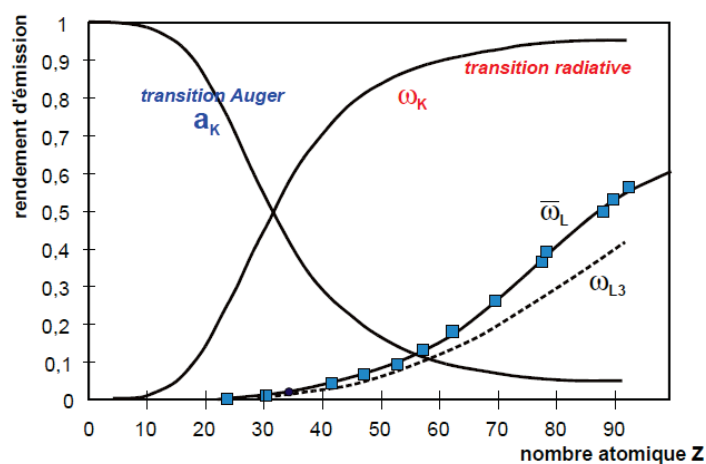


Figure 2 : Rendement d'émission d'un électron Auger et d'un photon X en fonction du nombre atomique pour différents niveaux d'énergie ionisé : K, L et L<sub>3</sub>.

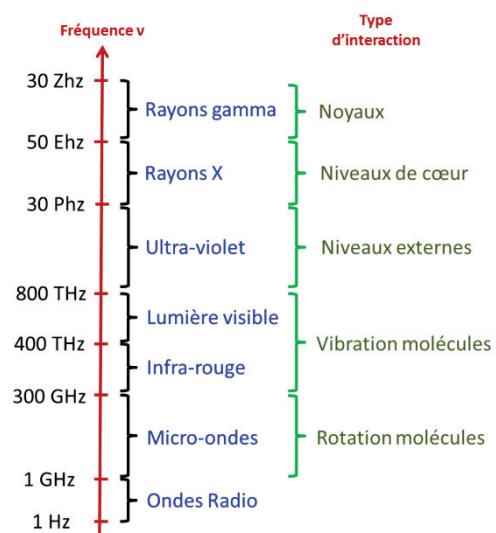


Figure 3 : Influence de la fréquence des photons sur les interactions avec la matière

## Annexe 2

Spectres des 50 expériences pour l'échantillon de SiO<sub>2</sub> :

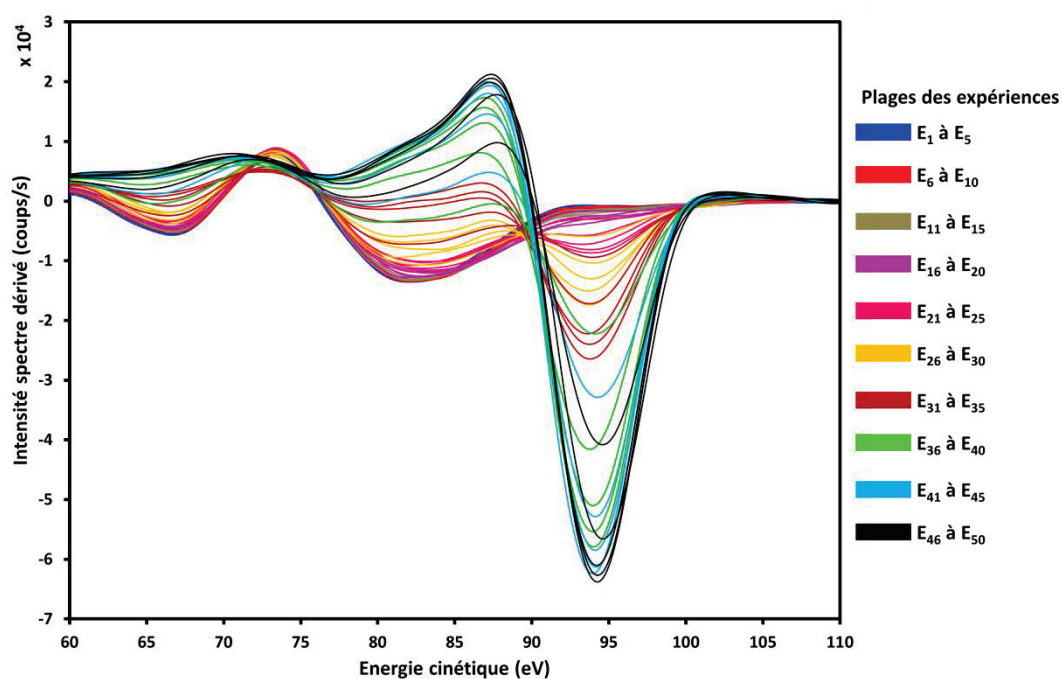


Figure 1 : Pics Auger Si-LMM des spectres dérivés pour les doses électroniques couvrant l'ensemble de la gamme analysée obtenue pour le matériau SiO<sub>2</sub> ; (b) FTEOS.

Spectres des 50 expériences pour l'échantillon de FTEOS :

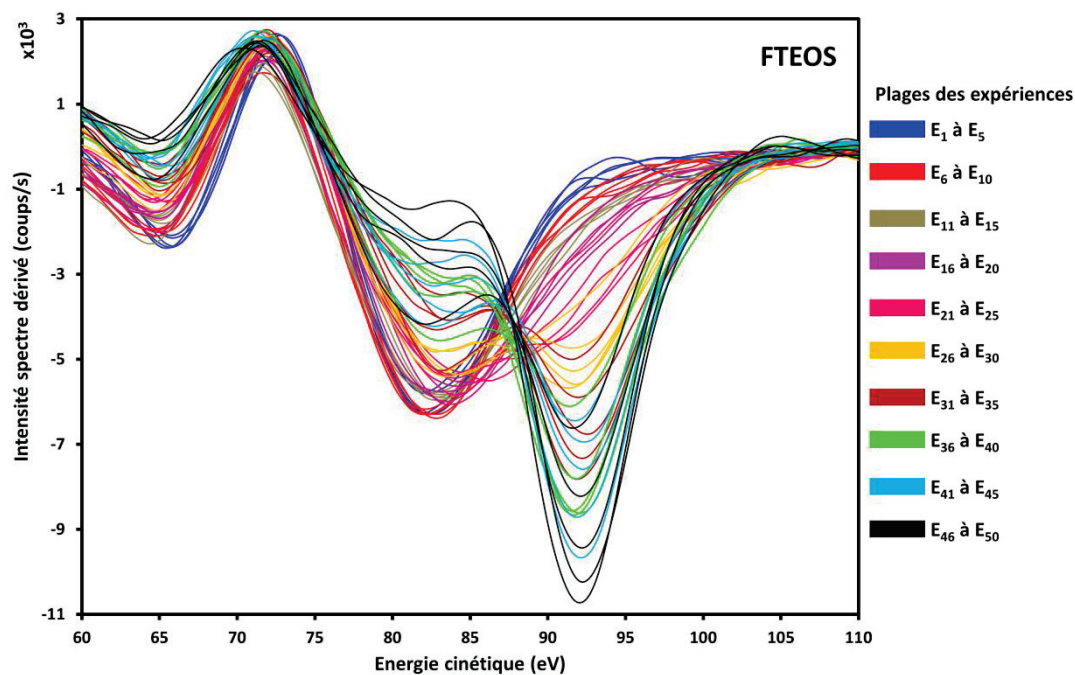


Figure 2 : Pics Auger Si-LMM des spectres dérivés pour les doses électroniques couvrant l'ensemble de la gamme analysée obtenue pour le matériau FTEOS.

## Annexe 3

Conditions expérimentales des 50 expériences pour l'étude de l'influence de la dose électronique sur les échantillons de SiO<sub>2</sub> et de FTEOS :

Expérience	FOV (μm)	Aire d'analyse		Densité de courant surfacique (mA/cm <sup>2</sup> )		Temps de comptage (secondes)	Dose électronique (mC/cm <sup>2</sup> )	
		En X (μm)	En Y (μm)	SiO <sub>2</sub>	FTEOS		SiO <sub>2</sub>	FTEOS
E <sub>1</sub>	500	200	230,9	0,02	0,01	900	1,9E+01	9,7E+00
E <sub>2</sub>						1800	3,9E+01	1,9E+01
E <sub>3</sub>						2700	5,8E+01	2,9E+01
E <sub>4</sub>						3600	7,8E+01	3,9E+01
E <sub>5</sub>						4500	9,7E+01	4,9E+01
E <sub>6</sub>	200	100	115,5	0,09	0,04	900	7,8E+01	3,9E+01
E <sub>7</sub>						1800	1,6E+02	7,8E+01
E <sub>8</sub>						2700	2,3E+02	1,2E+02
E <sub>9</sub>						3600	3,1E+02	1,6E+02
E <sub>10</sub>						4500	3,9E+02	1,9E+02
E <sub>11</sub>	100	50	57,7	0,35	0,17	900	3,1E+02	1,6E+02
E <sub>12</sub>						1800	6,2E+02	3,1E+02
E <sub>13</sub>						2700	9,4E+02	4,7E+02
E <sub>14</sub>						3600	1,2E+03	6,2E+02
E <sub>15</sub>						4500	1,6E+03	7,8E+02
E <sub>16</sub>	50	25	28,9	1,39	0,69	900	1,2E+03	6,2E+02
E <sub>17</sub>						1800	2,5E+03	1,2E+03
E <sub>18</sub>						2700	3,7E+03	1,9E+03
E <sub>19</sub>						3600	5,0E+03	2,5E+03
E <sub>20</sub>						4500	6,2E+03	3,1E+03
E <sub>21</sub>	20	10	11,5	8,66	4,33	900	7,8E+03	3,9E+03
E <sub>22</sub>						1800	1,6E+04	7,8E+03
E <sub>23</sub>						2700	2,3E+04	1,2E+04
E <sub>24</sub>						3600	3,1E+04	1,6E+04
E <sub>25</sub>						4500	3,9E+04	1,9E+04
E <sub>26</sub>	20	5	5,8	34,6	17,32	900	3,1E+04	1,6E+04
E <sub>27</sub>						1800	6,2E+04	3,1E+04
E <sub>28</sub>						2700	9,4E+04	4,7E+04
E <sub>29</sub>						3600	1,2E+05	6,2E+04
E <sub>30</sub>						4500	1,6E+05	7,8E+04
E <sub>31</sub>	5	2	2,3	216,5	108,3	900	1,9E+05	9,7E+04
E <sub>32</sub>						1800	3,9E+05	1,9E+05
E <sub>33</sub>						2700	5,8E+05	2,9E+05
E <sub>34</sub>						3600	7,8E+05	3,9E+05

E <sub>35</sub>						4500	9,7E+05	4,9E+05
E <sub>36</sub>	5	1	1,2	866,1	433,	900	7,8E+05	3,9E+05
E <sub>37</sub>						1800	1,6E+06	7,8E+05
E <sub>38</sub>						2700	2,3E+06	1,2E+06
E <sub>39</sub>						3600	3,1E+06	1,6E+06
E <sub>40</sub>						4500	3,9E+06	1,9E+06
E <sub>41</sub>	2	0,5	0,58	3464,1	1732	900	3,1E+06	1,6E+06
E <sub>42</sub>						1800	6,2E+06	3,1E+06
E <sub>43</sub>						2700	9,4E+06	4,7E+06
E <sub>44</sub>						3600	1,2E+07	6,2E+06
E <sub>45</sub>						4500	1,6E+07	7,8E+06
E <sub>46</sub>	1	0,25	0,29	13856,4	6928,2	900	1,2E+07	6,2E+06
E <sub>47</sub>						1800	2,5E+07	1,2E+07
E <sub>48</sub>						2700	3,7E+07	1,9E+07
E <sub>49</sub>						3600	5,0E+07	2,5E+07
E <sub>50</sub>						4500	6,2E+07	3,1E+07

## Annexe 4

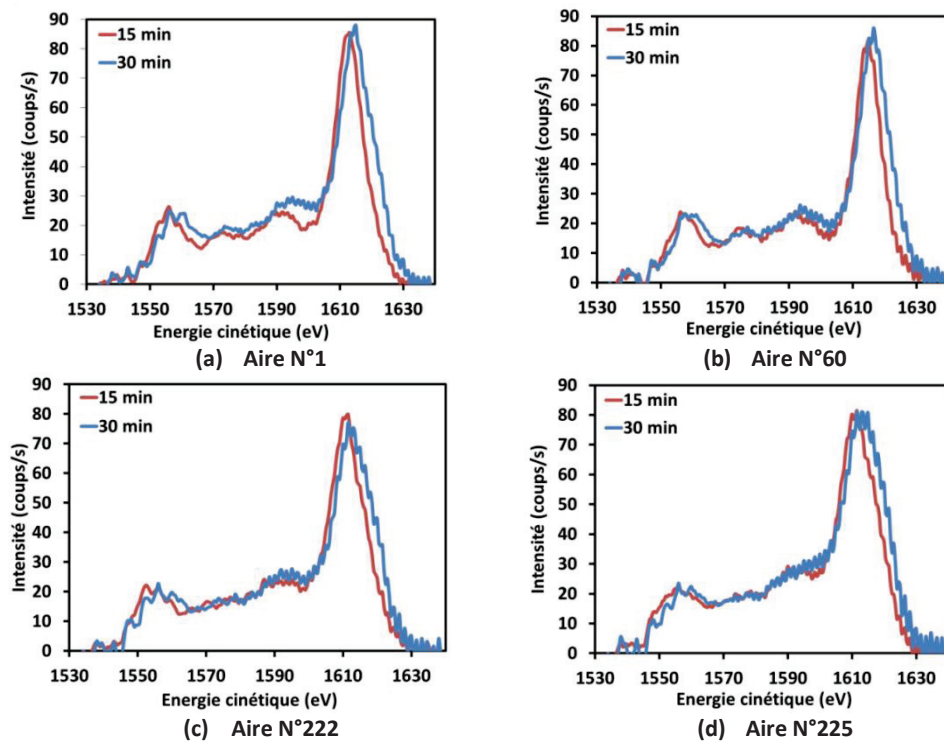


Figure 1 : Pics Auger Si-KLL détectés dans les spectres AES directs sans background pour quatre zones bombardées par la sonde AES après 15 et 30 minutes de bombardement électronique de doses électroniques respectives de  $4,5\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$  et de  $9\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$ .

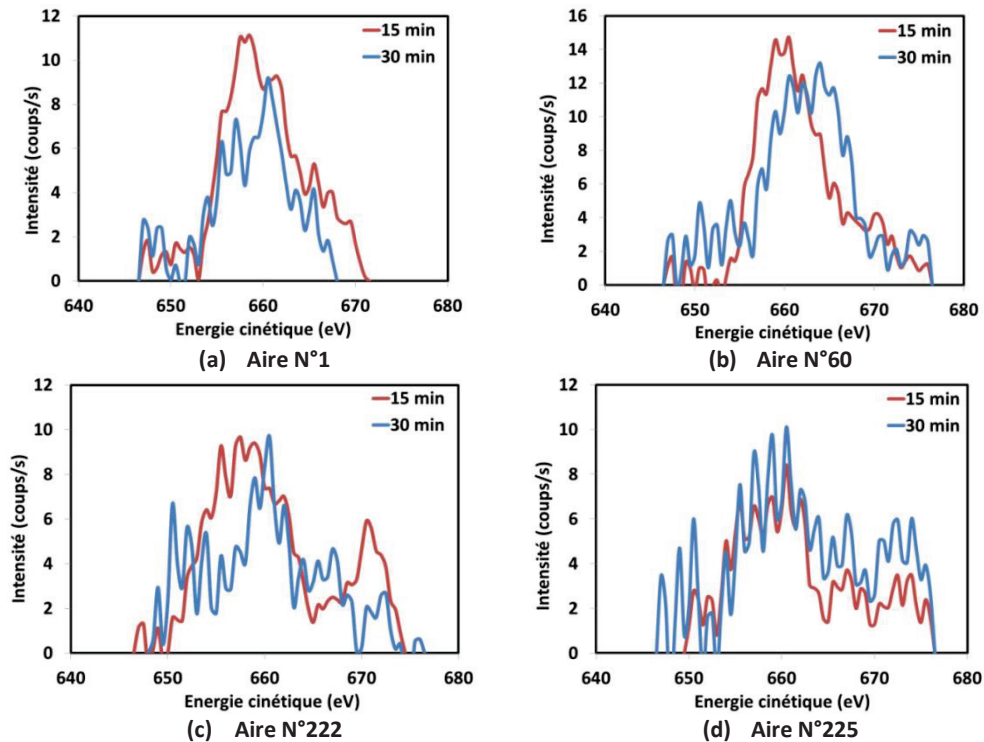


Figure 2 : Pics Auger Si-KLL détectés dans les spectres AES directs sans background pour quatre zones bombardées par la sonde AES après 15 et 30 minutes de bombardement électronique de doses électroniques respectives de  $4,5\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$  et de  $9\text{E}+05 \text{ mC/cm}^2$ .

## Annexe 5

## Spectres XPS de la ligne de la zone N°46

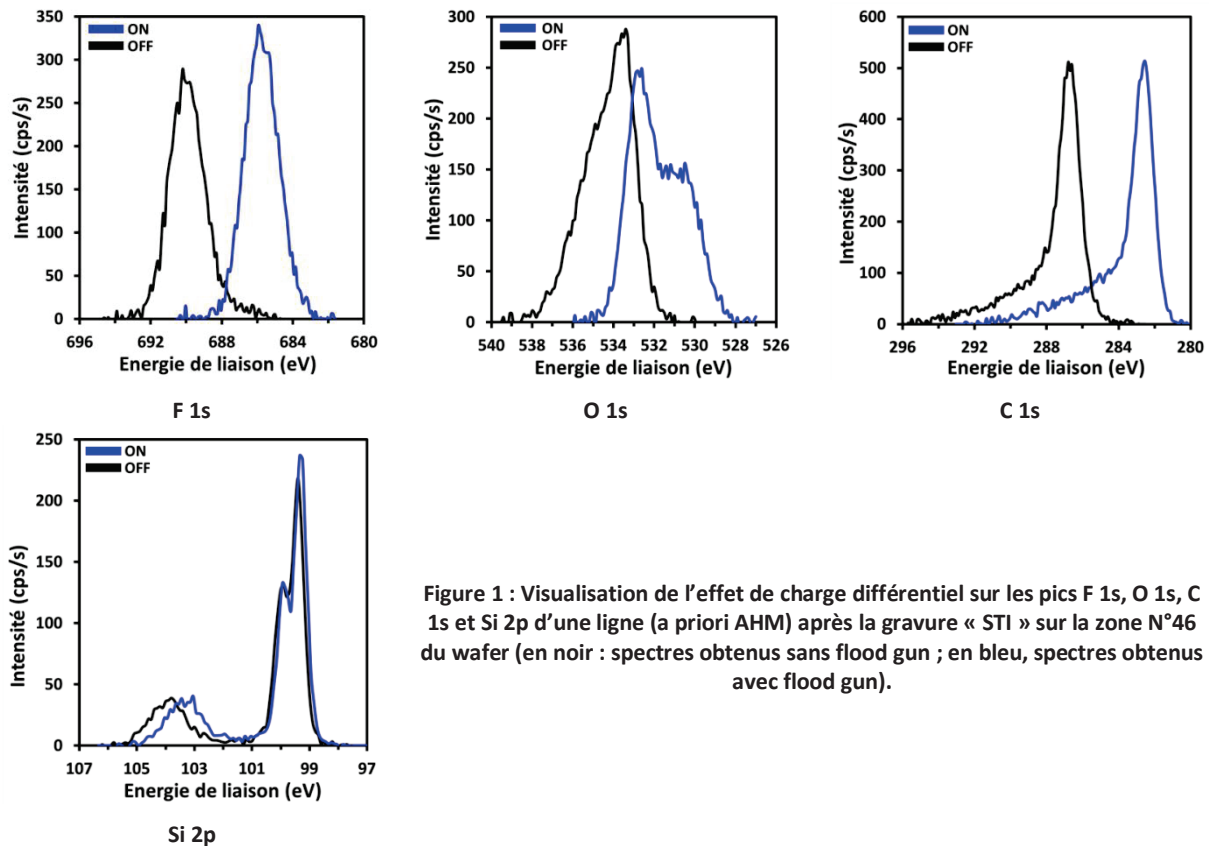


Figure 1 : Visualisation de l'effet de charge différentiel sur les pics F 1s, O 1s, C 1s et Si 2p d'une ligne (a priori AHM) après la gravure « STI » sur la zone N°46 du wafer (en noir : spectres obtenus sans flood gun ; en bleu, spectres obtenus avec flood gun).

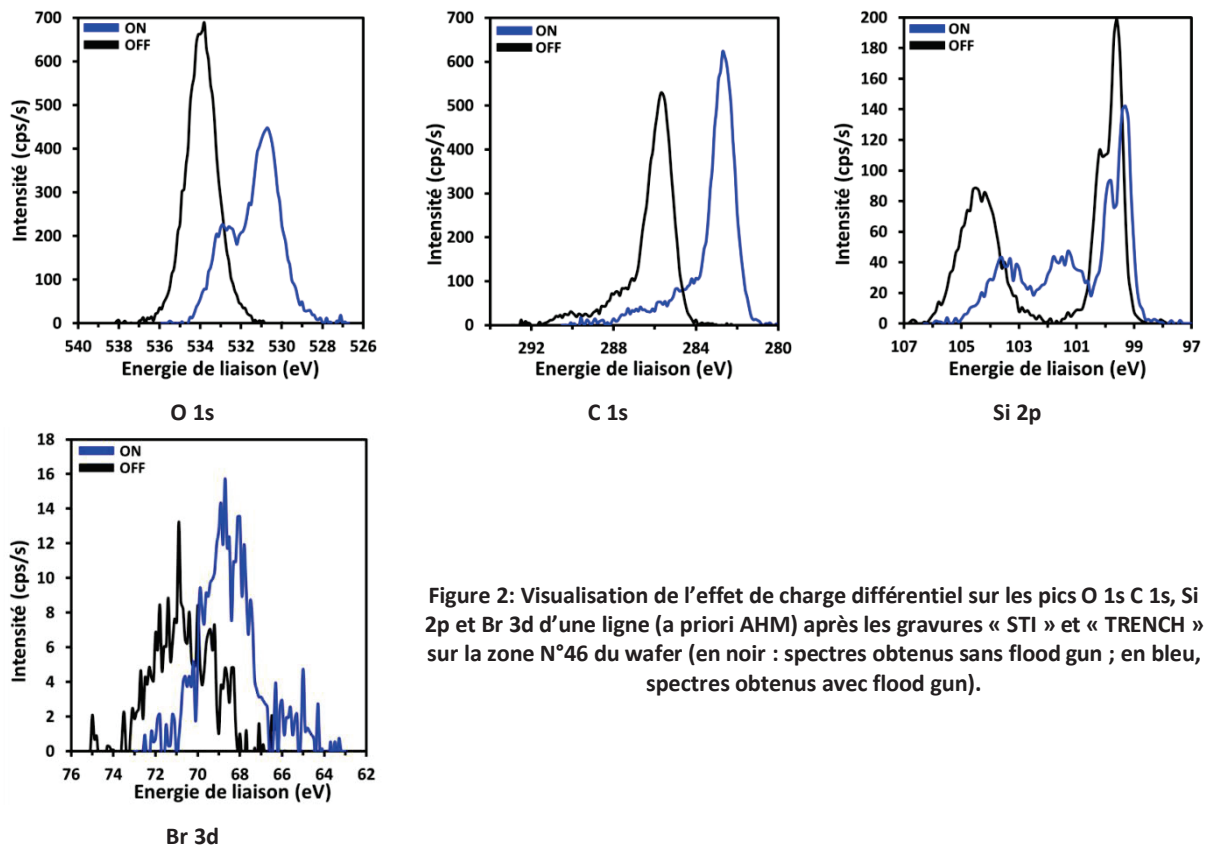


Figure 2: Visualisation de l'effet de charge différentiel sur les pics O 1s C 1s, Si 2p et Br 3d d'une ligne (a priori AHM) après les gravures « STI » et « TRENCH » sur la zone N°46 du wafer (en noir : spectres obtenus sans flood gun ; en bleu, spectres obtenus avec flood gun).



## Spectres XPS de la tranchée de la zone N°46

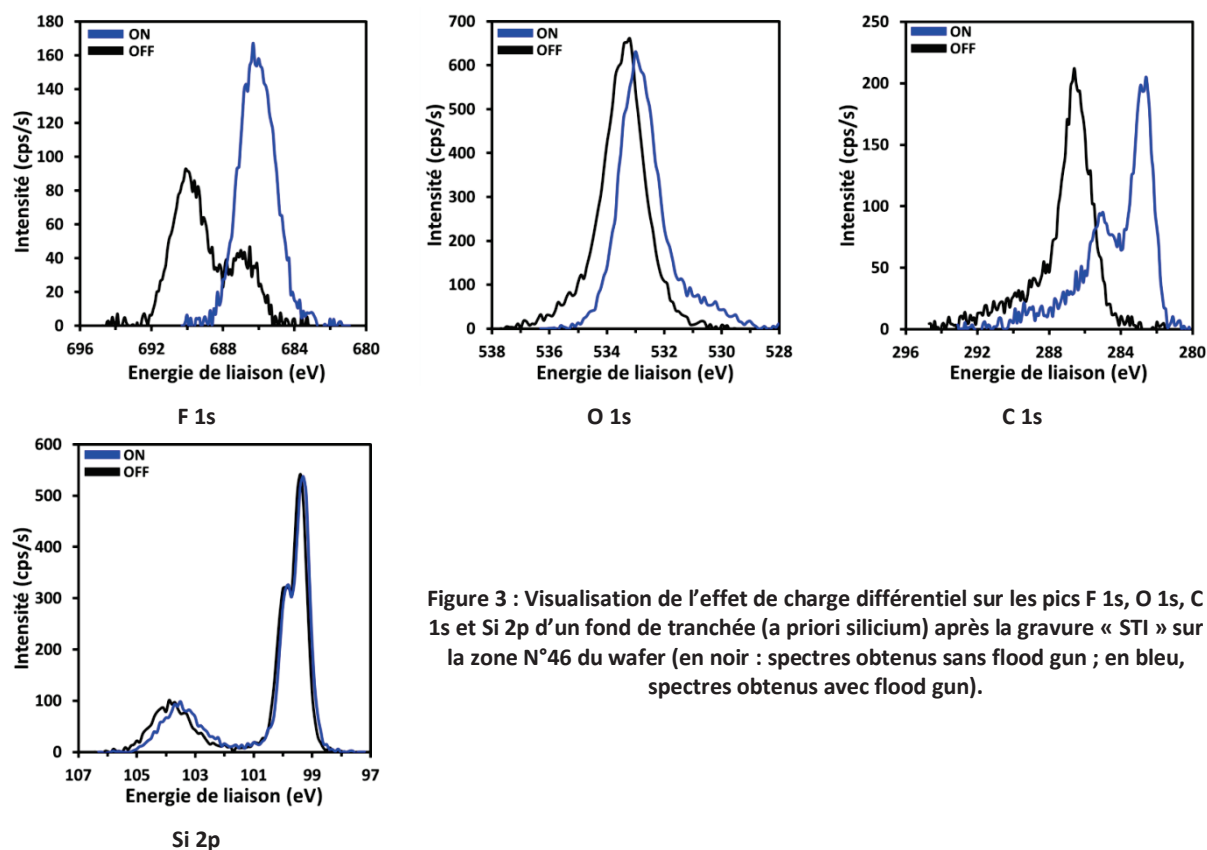


Figure 3 : Visualisation de l'effet de charge différentiel sur les pics F 1s, O 1s, C 1s et Si 2p d'un fond de tranchée (a priori silicium) après la gravure « STI » sur la zone N°46 du wafer (en noir : spectres obtenus sans flood gun ; en bleu, spectres obtenus avec flood gun).

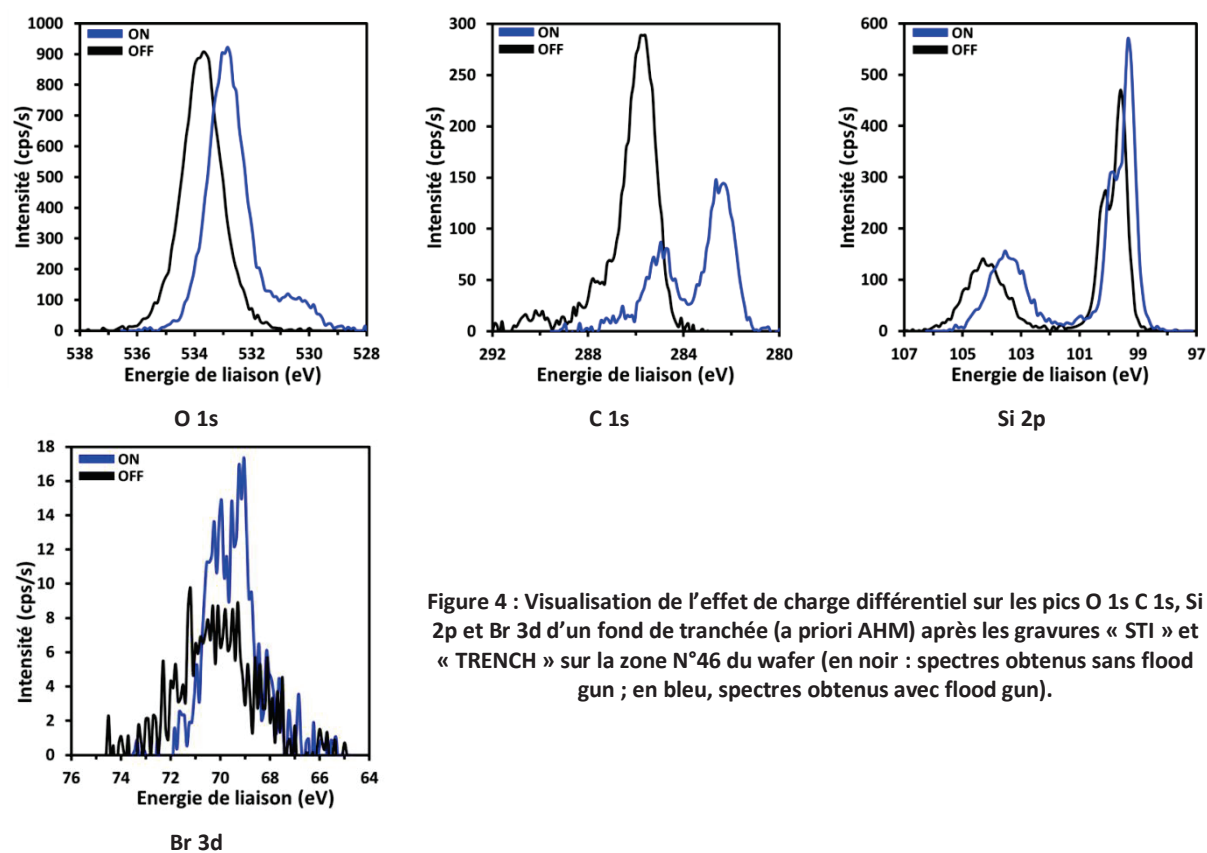
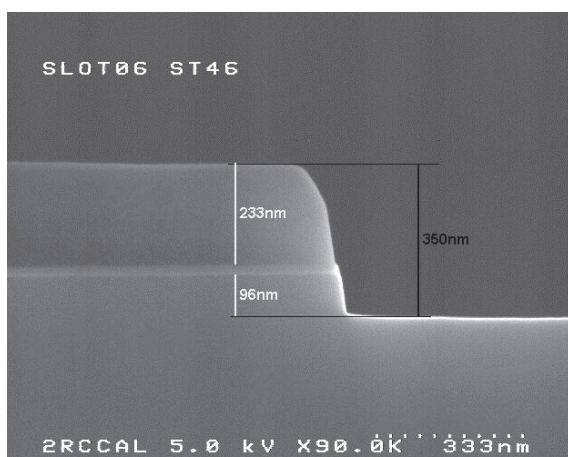
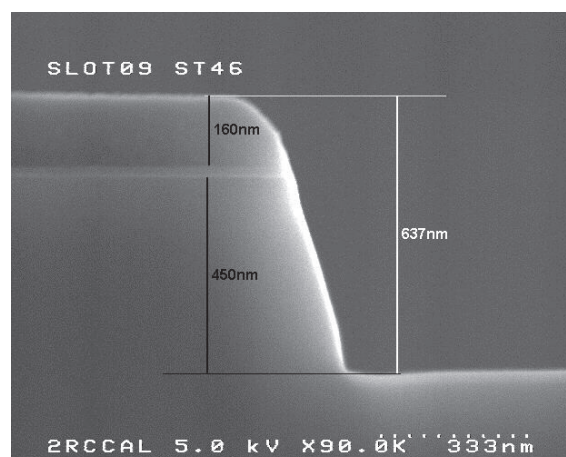


Figure 4 : Visualisation de l'effet de charge différentiel sur les pics O 1s C 1s, Si 2p et Br 3d d'un fond de tranchée (a priori AHM) après les gravures « STI » et « TRENCH » sur la zone N°46 du wafer (en noir : spectres obtenus sans flood gun ; en bleu, spectres obtenus avec flood gun).

## Annexe 6



Après gravure « STI »



Après gravures « STI » et « TRENCH »

Images SEM en coupe transversale de la zone N°46 du masque photolithographique après gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH »

## Annexe 7

Liste des modifications des composantes pour correspondre aux pics de la zone N°36

Gravure	Pics XPS	Composante	Zone	Explications
« STI »	C 1s	C-O	Zone N°5	Oxygène lié préférentiellement au carbone du masque AHM
		C-F	Zone N°5	<ul style="list-style-type: none"> <li>Chimie fluorée</li> <li>Détection plus importante de Fluor sur la zone N°5 que la zone N°4</li> </ul>
		C=C-F		
		CF2		
		CF3		
	Si 2p	Ajout Si <sup>2+</sup>	Zone N°4	Présence de ces composantes sur le AHM et le silicium de la zone N°46
		Ajout Si <sup>3+</sup>		
« STI » et « TRENCH »	O 1s	O=C	Zone N°5	Plus grande quantité d'oxygène sur le masque dues à la chimie O <sub>2</sub>
		O-C		
		O-Si		
		O-H	Zone N°4	Chimie O <sub>2</sub> induit plus de liaison O-H sur la zone N°4
	C 1s	C-O	Zone N°5	Augmentation des liaisons sur le pic O 1s induit l'augmentation des liaisons sur le pic C 1s.
		C=O		
		O-C=O		
		CF2		Moins de fluor après la gravure « TRENCH »
		C-F	Zone N°4	
	Si 2p	Ajout Si <sup>2+</sup>	Zone N°4	Présence de ces composantes sur le fond de la tranchée de la zone N°46
		Ajout Si <sup>3+</sup>		

## Annexe 8

## Spectres XPS zone N°36 après gravure « STI » - Analyse ARXPS 45°

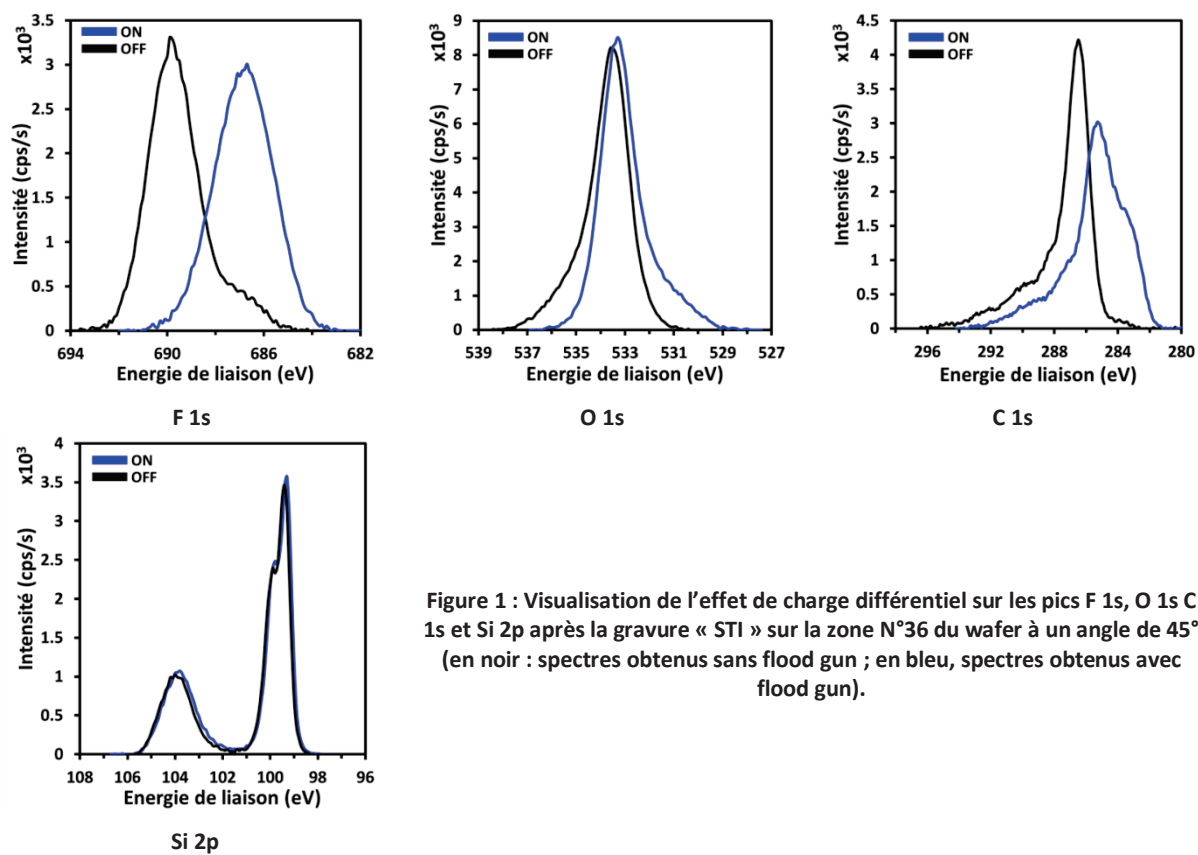


Figure 1 : Visualisation de l'effet de charge différentiel sur les pics F 1s, O 1s C 1s et Si 2p après la gravure « STI » sur la zone N°36 du wafer à un angle de 45° (en noir : spectres obtenus sans flood gun ; en bleu, spectres obtenus avec flood gun).

Spectres XPS zone N°36 après les gravures « STI » et « TRENCH » - Analyse ARXPS 30°

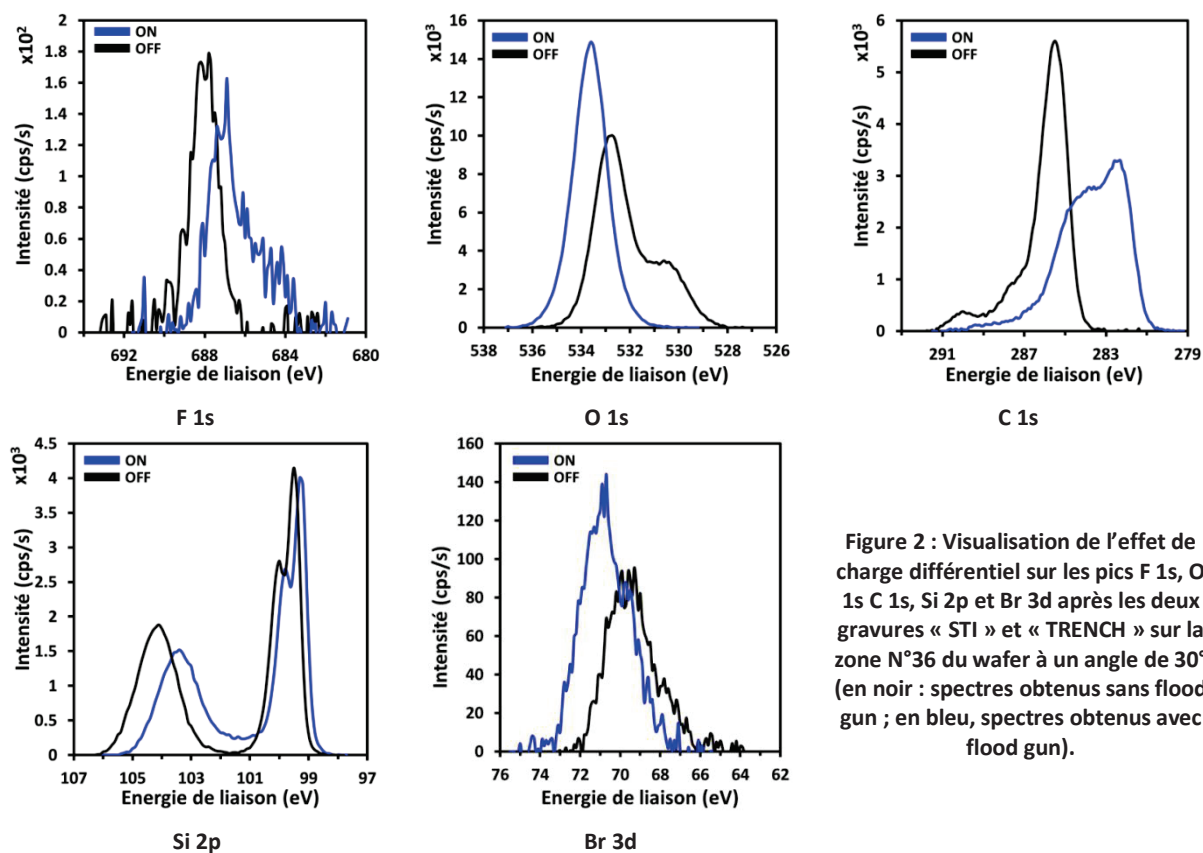


Figure 2 : Visualisation de l'effet de charge différentiel sur les pics F 1s, O 1s C 1s, Si 2p et Br 3d après les deux gravures « STI » et « TRENCH » sur la zone N°36 du wafer à un angle de 30° (en noir : spectres obtenus sans flood gun ; en bleu, spectres obtenus avec flood gun).



## Liste des figures

---

### Chapitre I : Contexte général de l'étude

Figure I-1 : (a) Schéma simplifié de transistors MOS voisins; (b) Photo TEM d'un transistor. ....	22
Figure I-2: Principales étapes de fabrication d'un circuit intégré. ....	23
Figure I-3 :Deux types de transitions possibles après ionisation d'un atome : (a) transition radiative raie $K\alpha_1$ ; (b) transition Auger $KL_1L_2$ .....	27
Figure I-4 : Diagramme énergétique d'une transition Auger. ....	28
Figure I-5 : Poire d'interaction des électrons dans la matière. ....	31
Figure I-6 : Processus d'interaction d'un photon incident avec un électron de cœur.....	32
Figure I-7 : Diagramme énergétique de l'interaction d'un photon avec un électron de cœur (XPS). ....	33
Figure I-8 : Représentation de la variation de l'énergie de liaison $E_L$ . ....	34
Figure I-9 : Mise en évidence du déplacement chimique – Spectre XPS C 1s d'une surface de carbone amorphe hydrogéné dense (AHM) ayant subi un traitement plasma fluoré.....	35
Figure I-10: Classement des techniques en fonction de la limite de détection et de la taille de sonde (www.eag.com). ....	42

### Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

Figure II-1 : Echantillons FTEOS (600 nm). ....	52
Figure II-2 : Echantillons $SiO_2$ (10 nm).....	52
Figure II-3 : Empilement des échantillons avant les étapes de photolithographie et de gravure.....	52
Figure II-4 : Réticule du masque pour une photolithographie UV 193 nm utilisé dans cette étude. ....	54
Figure II-5 : Structures de la zone N°4 (référence silicium) : (a) empilement initial ; (b) après la gravure « STI » ; (c) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».....	55
Figure II-6 : Structures de la zone N°5 (référence AHM) : (a) empilement initial ; (b) après la gravure « STI » ; (c) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».....	56
Figure II-7 : Structures de la zone N°46 avec $L = S = 200 \mu m$ : (a) empilement initial ; (b) après la gravure « STI » ; (c) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».....	56
Figure II-8 : Structures de la zone N°36 avec $L = 300 nm$ et $S = 200 nm$ : (a) empilement initial ; (b) après la gravure « STI » ; (c) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».....	57
Figure II-9 : Principe de balayage de la sonde AES en X et Y sur la surface d'un matériau. ....	59
Figure II-10 : Schéma de fonctionnement de l'analyseur à miroir cylindrique (CMA).....	60
Figure II-11 : Spectre Auger direct acquis sur une couche de FTEOS. ....	62
Figure II-12 : Spectre Auger dérivé du FTEOS – Zoom sur les pics Auger Si-LMM, O-KLL, F-KLL et Si-KLL. .....	63
Figure II-13 : Représentation des spectres réels $N(E)$ (en bleu) et directs $S(E)$ (en orange). ....	64
Figure II-14 : Représentation des backgrounds liés aux électrons secondaires par rapport au spectre direct : (a) Spectre Auger réel tracé en échelle logarithmique ; (b) Zoom énergétique sur le pic Si- LMM ; (c) Zoom énergétique sur le pic Si-KLL. ....	65

Figure II-15 : Le fond continu des électrons secondaires $B_1$ est soustrait des spectres réels AES dans les zones des pics Auger Si-LMM (a) et Si-KLL (b) (en bleu) pour obtenir les pics Auger élastiques et inélastiques (en rose).....	66
Figure II-16 : Correction Shirley appliquée au pic Auger Si-LMM pour différentes itérations. $E_{\min} = 67$ eV et $E_{\max} = 101$ eV. ....	66
Figure II-17 : La soustraction de la correction B2 (en pointillé noir) à partir des spectres des pics Auger élastiques et inélastiques Si-LMM (a) et Si-KLL (b) (en rose) permet d'obtenir les spectres des pics Auger élastiques (en violet).....	67
Figure II-18 : Principe de la combinaison du HSA et du SMA pour le Kratos Axis Nova. $E_0$ correspond à l'énergie de passage, $\Delta E$ la résolution énergétique.....	68
Figure II-19 : Spectre XPS de survol d'une couche de FTEOS .....	70
Figure II-20 : Pic XPS Si 2p détecté (en rouge) et sa décomposition en trois composantes .....	71
Figure II-21 : Deux types d'analyseurs à temps de vol : réflectron et à secteurs électrostatiques. ....	73
Figure II-22 : Représentation en vue 3D des positions des analyses XPS après les deux étapes de gravure sur (a) la zone N°4 et (b) la zone N°5. ....	81
Figure II-23 : Représentation schématique en vue 3D des analyses XPS sur la zone N°46.....	81
Figure II-24 : Cartographies chimiques XPS du silicium Si 2p de la zone N°46 et analyses XPS réalisées (cercles vert) sur le haut de la ligne (a) et sur le fond de la tranchée (b). ....	82
Figure II-25 : Représentation schématique en vue 3D de l'analyse XPS sur la zone N°36. ....	83
Figure II-26 : Images SEM en coupe de la zone N°36 : (a) après l'étape de gravure « STI » ; (b) après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH ». A l'angle de collection de $0^\circ$ , seules les surfaces du haut de ligne et du fond de tranchée (en bleu sur la figure) sont analysées.....	83
Figure II-27 : Images SEM en coupe de la zone N°36 : (a) après l'étape de gravure « STI » ; (b) après les deux étapes de gravure « STI » et « TRENCH ». Aux angles de collection de $45^\circ$ et $30^\circ$ , seules les surfaces du masque AHM et des flancs de tranchées (en bleu sur la figure) sont analysées.....	84
Figure II-28 : Représentation des analyses ToF-SIMS à partir des deux équipements sur les zones N°4 (référence silicium) et N°5 (référence AHM) : (a) zone N°4 ; et (b) zone N°5.....	86
Figure II-29 : Représentation des analyses sur le masque AHM de la ligne et sur le silicium du fond de la tranchée de la zone N°46. ....	87

### Chapitre III : Analyse d'artefacts de caractérisation AES de nouveaux matériaux utilisés dans les structures de dimensions réduites. Exemple: analyse des matériaux FTEOS

Figure III-1 : Formation des bulles d'air dans la couche de « Si-Rich » de l'empilement de la technologie F8H (à gauche) ; Image SEM des bulles (à droite). ....	91
Figure III-2 : Pics Auger Si-LMM des spectres dérivés pour les doses électroniques couvrant l'ensemble de la gamme analysée obtenue pour les deux matériaux étudiés : (a) $\text{SiO}_2$ ; (b) FTEOS. ....	94
Figure III-3 : Pics Si-LMM des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) du silicium acquis en surface du $\text{SiO}_2$ pour les expériences $E_1$ et $E_{50}$ .....	96
Figure III-4 : Pics Si-KLL des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) du silicium acquis en surface du $\text{SiO}_2$ pour les expériences $E_1$ et $E_{50}$ .....	96
Figure III-5 : Pics O-KLL des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) de l'oxygène en surface du $\text{SiO}_2$ pour les expériences $E_1$ et $E_{50}$ .....	97
Figure III-6 : Pics Si-LMM des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) du silicium en surface du FTEOS pour les expériences $E_1$ et $E_{50}$ . ....	98

Figure III-7 : Pics Si-KLL des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) du silicium en surface du FTEOS pour les expériences $E_1$ et $E_{50}$ .	98
Figure III-8 : Pics O-KLL des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) de l'oxygène en surface du FTEOS pour les expériences $E_1$ et $E_{50}$ .	99
Figure III-9 : Pics F-KLL des spectres dérivés (a) et directs sans background (b) du fluor en surface du FTEOS pour les expériences $E_1$ et $E_{50}$ .	99
Figure III-10 : Différence d'énergie cinétique ( $\Delta E_c$ ) des pics Auger Si-LMM et Si-KLL dans les spectres dérivés pour les deux matériaux et pour les deux conditions extrême de dose électronique ( $E_1$ et $E_{50}$ ), par rapport à l'énergie cinétique du silicium élémentaire [29].	103
Figure III-11 : Valeurs d'énergie cinétique mesurées pour les pics Si-LMM (en bleu) et Si-KLL (en rouge) des 50 expériences en fonction de la dose électronique croissante pour le $\text{SiO}_2$ . Les zones 1, 2 et 3 sont liées au pic Si-KLL et les zones 1', 2' et 3' sont liées au pic Si-LMM.	104
Figure III-12 : Pics Auger Si-LMM pour quatre valeurs de dose électronique comprises dans la zone 2' et qui représentent les deux pics caractéristiques des deux états chimiques du silicium du $\text{SiO}_2$ .	106
Figure III-13 : Valeurs d'énergie cinétique mesurées pour les pics Si-LMM (en bleu) et Si-KLL (en rouge) des 50 expériences en fonction de la dose électronique croissante pour le FTEOS. Les zones 1, 2 et 3 sont liées au pic Si-KLL et les zones 1', 2' et 3' sont liées au pic Si-LMM.	106
Figure III-14 : Pics Auger Si-KLL à différentes valeurs de dose électronique dans le FTEOS.	108
Figure III-15 : Pics Auger Si-LMM pour quatre valeurs de dose électronique comprises dans la zone 2' et qui représentent les deux pics caractéristiques des deux états chimiques du silicium du FTEOS.	108
Figure III-16 : Intensités normalisées du pic Auger O-KLL du $\text{SiO}_2$ en fonction de la dose électronique croissante (spectres dérivés et spectres directs sans background).	109
Figure III-17 : Intensités normalisées des pics Auger O-KLL et F-KLL du FTEOS en fonction de la dose électronique croissante (spectres dérivés et spectres directs sans background).	110
Figure III-18 : Ecarts d'énergies cinétiques $\Delta E_c$ des pics Auger Si-LMM et Si-KLL par rapport à leur énergie cinétique initiale mesurée lors de l'expérience $E_1$ et intensités normalisées $I(p. \text{ to } p.)$ des pics O-KLL dans les spectres dérivés pour le cas du $\text{SiO}_2$ (a) ainsi que celles des pics O-KLL et F-KLL pour le cas du FTEOS (b).	112
Figure III-19 : Transitions Auger interatomique d'après le modèle KF [56] : a) : Pour la liaison Si-O ; b) : Pour la liaison Si-F.	114
Figure III-20 : Illustration de la variation du rapport signal sur bruit obtenu pour les pics de photoélectrons F1s, O1s, C1s et Si2p du FTEOS via le changement de l'aire d'analyse, du Dwell time et de l'augmentation du temps d'analyse en XPS (conditions détaillées en II.3.1.2.b).	117
Figure III-21 : Descriptif des aires de bombardement via la sonde AES pour couvrir une aire totale correspondant à l'aire d'analyse sélectionnée pour l'analyse XPS sur notre appareillage (sonde de 27 $\mu\text{m}$ ).	118
Figure III-22 : Images obtenues par profilométrie optique d'un des plots de platine déposés par FIB sur la surface du FTEOS.	119
Figure III-23 : Image SEM (appareillage AES) et cartographie chimique Pt 4f (appareillage XPS) de manière à repérer les plots de platine déposés par FIB.	119
Figure III-24 : Schémas des étapes expérimentales pour caractériser par XPS l'effet de l'augmentation de la dose électronique de la sonde AES.	120
Figure III-25 : Image SEM sur la zone étudiée après les 256 bombardements de 30 minutes sur des aires de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ .	121



Figure III-26 : Pics Auger Si-LMM détectés dans les spectres AES directs sans background pour quatre zones bombardées par la sonde AES après 15 et 30 minutes de bombardement électronique de doses électroniques respectives de $4,5E+05$ mC/cm <sup>2</sup> et de $9E+05$ mC/cm <sup>2</sup> . ....	122
Figure III-27 : Pics Auger O-KLL détectés dans les spectres AES directs sans background pour quatre zones bombardées par la sonde AES après 15 et 30 minutes de bombardement électronique de doses électroniques respectives de $4,5E+05$ mC/cm <sup>2</sup> et de $9E+05$ mC/cm <sup>2</sup> . ....	124
Figure III-28 : Spectres XPS à haute résolution énergétique du carbone (C 1s) (a) et du silicium (Si 2p) (b) obtenus en surface du FTEOS après les étapes initiale et finale du protocole expérimental défini en III.3.4.....	125
Figure III-29 : Comparaison des pics Si 2p détectés pour les angles de 0° et 30° entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de l'analyseur XPS (étape finale du protocole expérimental défini en III.3.4). ....	127

#### Chapitre IV : Caractérisation des flancs de gravure

Figure IV-1 : Exemple de zones comportant des structures sur le wafer étudié définies par le masque photolithographique : (a) six zones de 3x3 mm <sup>2</sup> définies par le masque photolithographique comportant des structures de différentes dimensions ; (b) image SEM de la zone N°36 comportant des structures avec des motifs de 300 nm et des tranchées de 200 nm de largeur. ....	134
Figure IV-2 : Spectre de survol XPS de la surface du matériau AHM (référence avant gravure). ....	136
Figure IV-3 : Spectre XPS C 1s à haute résolution en énergie en surface du matériau AHM (référence avant gravure). ....	136
Figure IV-4 : Spectre XPS à haute résolution en énergie en surface du matériau AHM (référence avant gravure) : (a) O 1s ; (b) N 1s.....	137
Figure IV-5 : Composition atomique (en pourcentage atomique) de la surface du matériau AHM (référence avant gravure) : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques. ....	138
Figure IV-6 : Spectres de survol XPS de la surface de la zone N°5 après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	139
Figure IV-7 : Spectres XPS F 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°5 de wafer après la gravure « STI ». ....	140
Figure IV-8 : Spectres XPS O 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°5 du wafer, (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	140
Figure IV-9 : Spectres XPS C 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°5 du wafer, (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	141
Figure IV-10 : Spectres XPS N 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°5 du wafer, (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	142
Figure IV-11 : Spectres XPS à haute résolution en énergie en surface de la zone N°5 du wafer : (a) du silicium Si 2p ; et (b) du brome Br 3d après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	142
Figure IV-12 : Composition atomique de la surface de la zone N°5 après la gravure « STI » et après les deux étapes « STI » et « TRENCH » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau récapitulatif des liaisons chimiques de la surface, de leur énergie de liaison et de leur concentration atomique. ....	143
Figure IV-13 : Spectre ToF-SIMS en mode négatif (de 0 à 400 uma) en surface de la zone N°5 du wafer (référence avant gravure). ....	144

Figure IV-14 : Spectre ToF-SIMS en mode positif (de 0 à 200 uma) en surface de la zone N°5 du wafer (référence avant gravure). .....	146
Figure IV-15 : Sélection des principaux ions observés dans les spectres ToF-SIMS obtenus en surface de la zone N°5 (« masque AHM ») soit après la gravure « STI » (histogramme rouge) soit après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH » (histogramme vert) : (a) mode négatif ; (b) mode positif. ....	147
Figure IV-16 : Spectres de survol XPS de la surface de silicium de la zone N°4 du wafer (« silicium ») après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	149
Figure IV-17 : Spectres XPS F 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°4 du wafer (« silicium »), (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	150
Figure IV-18 : Spectres XPS O 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°4 du wafer (« silicium »), (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	151
Figure IV-19 : Spectres XPS C 1s à haute résolution en énergie en surface de la zone N°4 du wafer (« silicium »), (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	152
Figure IV-20 : Spectres XPS Si 2p à haute résolution en énergie en surface de la zone N°4 du wafer (« silicium »), (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	152
Figure IV-21 : Spectre XPS Br 3d à haute résolution en énergie de la zone N°4 du wafer (« silicium »), (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	153
Figure IV-22 : Composition atomique (en pourcentage atomique) de la surface de la zone N°4 après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques. ....	154
Figure IV-23 : Sélection des principaux ions observés dans les spectres ToF-SIMS obtenus en surface de la zone N°4 du wafer (« silicium ») soit après la gravure « STI » (histogramme bleu) soit après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH » (histogramme rouge) : (a) mode négatif ; (b) mode positif. ....	155
Figure IV-24 : Vue 3D schématique de la zone N°46 du wafer étudié et identification de la ligne et de la tranchée. ....	157
Figure IV-25 : Spectres de survols XPS de la surface de la ligne de la zone N°46 (a priori AHM) et de la surface d'un fond de tranchée (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » et (b) après les gravures « STI » et « TRENCH ». ....	159
Figure IV-26 : Exemples de l'effet de charge différentiel sur le pic O 1s et Si 2p d'une ligne après la gravure « STI » sur la zone N°46 du wafer (en noir : spectres obtenus sans flood gun ; en bleu, spectres obtenus avec flood gun). ....	160
Figure IV-27 : Spectre XPS F 1s à haute résolution en énergie en surface d'une ligne de la zone N°46 de wafer (a priori AHM) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	161
Figure IV-28 : Spectres XPS O 1s à haute résolution en énergie en surface d'une ligne de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». « Contribution zone N°4 » et « contribution zone N°5 » correspondent aux contributions identifiées sur la référence silicium (surface de la zone N°4) et sur la référence AHM (surface de la zone N°5). ....	162
Figure IV-29 : Spectre XPS C 1s à haute résolution en énergie en surface d'une ligne de la zone N°46 de wafer (a priori AHM) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». ....	162

Figure IV-30 : Spectre XPS Si 2p à haute résolution en énergie en surface d'une ligne de la zone N°46 de wafer (a priori AHM) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».....	163
Figure IV-31 : Spectre XPS Br 3d à haute résolution en énergie en surface d'une ligne de la zone N°46 de wafer (a priori AHM) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».....	164
Figure IV-32 : Composition atomique (en pourcentage atomique) de la surface d'une ligne de la zone N°46 après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques. ....	165
Figure IV-33 : Spectres XPS F 1s à haute résolution en énergie en surface d'un fond de tranchée de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». « Contribution zone N°4 » et « contribution zone N°5 » correspondent aux contributions identifiées sur la référence silicium (surface de la zone N°4) et sur la référence AHM (surface de la zone N°5). ....	167
Figure IV-34 : Spectres XPS O 1s à haute résolution en énergie en surface d'un fond de tranchée de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». « Contribution zone N°4 » et « Contribution zone N°5 » correspondent respectivement aux contributions identifiées sur la référence silicium (surface de la zone N°4) et sur la référence AHM (surface de la zone N°5). ....	168
Figure IV-35 : Spectres XPS C 1s à haute résolution en énergie en surface d'un fond de tranchée de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ». « Contribution zone N°4 » et « Contribution zone N°5 » correspondent respectivement aux contributions identifiées sur la référence silicium (surface de la zone N°4) et sur la référence AHM (surface de la zone N°5). Toutes les composantes ne sont pas indiquées sur la figure pour plus de lisibilité. ....	169
Figure IV-36 : Spectres XPS Si 2p à haute résolution en énergie en surface d'un fond de tranchée de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) : (a) après la gravure « STI » ; (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH ».....	170
Figure IV-37 : Spectres XPS Br 3d à haute résolution en énergie en surface d'un fond de tranchée de la zone N° 46 du wafer (a priori silicium) après les deux gravures « STI » et « TRENCH » .....	171
Figure IV-38 : Composition atomique (en pourcentage atomique) de la surface d'une tranchée de la zone N°46 après la gravure « STI » et après les deux gravures « STI » et « TRENCH » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques. Les cellules en fond bleu et orangée correspondent respectivement aux liaisons de la contribution de la zone N°5 et N°4. ....	173
Figure IV-39 : Spectres ToF-SIMS des principaux ions détectés sur la surface du masque AHM de la zone N°46 après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH » : (a) polarité négative ; (b) polarité positive.....	175
Figure IV-40 : Spectres ToF-SIMS des principaux ions détectés sur la surface du silicium de la zone N°46 après la gravure « STI » et après les deux étapes de gravures « STI » et « TRENCH » : (a) polarité négative ; (b) polarité positive.....	177
Figure IV-41 : Principe de l' « analyse topographique chimique » .....	181
Figure IV-42 : Spectres XPS F 1s, O 1s, C 1s, Si 2p et Br 3d de la zone N°36 avec (ON) et sans (OFF) utilisation du flood gun : (a) après la gravure « STI » ; et (b) après les deux gravures « STI » et « TRENCH » ; « Contribution zone N°4 » et « Contribution zone N°5 » correspondent respectivement	

aux contributions identifiées sur la référence silicium (surface de la zone N°4) (bleu) et sur la référence AHM (surface de la zone N°5) (rouge). .....	184
Figure IV-43 : Composition (pourcentage atomique) calculée à partir des spectres AR-XPS sur les fonds et les flancs de tranchée de la zone N°36 après la gravure « STI » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques. ....	186
Figure IV-44 : Composition (pourcentage atomique) calculée à partir des spectres AR-XPS sur les fonds et des flancs de tranchées de la zone N°36 après les gravures « STI » et « TRENCH » : (a) diagramme des concentrations atomiques ; (b) tableau des liaisons chimiques des éléments, énergies de liaison et concentrations atomiques. ....	187
Figure IV-45 : Spectres XPS Si 2p de la zone N°36 après les deux gravures « STI » et « TRENCH » avec (ON) utilisation du flood gun pour les fonds (a) et les flancs (b) des tranchées. ....	188



## Liste des tableaux

---

Tableau I-1 : Extrait de l'ITRS 2013 présentant les objectifs dimensionnels de plusieurs architectures CMOS : mémoire DRAM (Dynamic Random Access Memory), MPU (Microprocessor Unit), Mémoire Flash. ....	20
Tableau I-2 : Problèmes induits par les étapes de fabrication d'une puce. ....	24
Tableau I-3 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des techniques de caractérisation utilisées...43	
Tableau II-1 : Facteurs de Scofield des éléments chimiques étudiés dans cette thèse pour l'équipement KRATOS Axis Nova. ....	71
Tableau II-2 : Paramètres analytiques constants pour un même matériau. ....	76
Tableau II-3 : Conditions expérimentales AES choisies pour caractériser le changement chimique en XPS. ....	77
Tableau II-4 : Descriptif des expérimentations sur la sensibilité de détection des pics de photoélectrons. ....	78
Tableau II-5 : Conditions expérimentales des spectres de survols en XPS.....	79
Tableau II-6 : Conditions expérimentales des spectres en haute résolution énergétique en XPS. ....	79
Tableau II-7 : Conditions expérimentales de l'analyse XPS sur le masque dur d'AHM avant gravure plasma. ....	80
Tableau II-8 : Conditions expérimentales XPS de la zone 36.....	85
Tableau II-9 : Conditions expérimentales des analyses ToF-SIMS (PHI Trift III) sur la surface de la zone N°5 (référence AHM) avant gravure plasma. ....	85
Tableau II-10 : Conditions expérimentales des acquisitions ToF-SIMS réalisées sur les zones N°4 (référence silicium), N°5 (référence AHM) et N°46. ....	86
Tableau III-1 : Description des conditions analytiques des expériences E <sub>1</sub> et E <sub>50</sub> .....	95
Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des énergies cinétiques des pics Auger Si-LMM et Si-KLL et des différences d'énergie cinétique pour les expériences E <sub>1</sub> et E <sub>50</sub> (cas du SiO <sub>2</sub> ).....	100
Tableau III-3 : Tableau récapitulatif des énergies cinétiques des pics Auger Si-LMM et Si-KLL et des différences d'énergie cinétique pour les expériences E <sub>1</sub> et E <sub>50</sub> (cas du FTEOS). ....	100
Tableau III-4 : Intensités des pics Auger O-KLL et F-KLL des matériaux de SiO <sub>2</sub> et de FTEOS mesurées sur les spectres dérivés et les spectres directs sans background et des différences d'énergie cinétique pour les expériences E <sub>1</sub> et E <sub>50</sub> . ....	101
Tableau III-5 : Valeurs d'énergie cinétiques des pics Auger Si-LMM et Si-KLL de la littérature. ....	102



## Valorisation scientifique

---

### Communications orales

A. James, B. Bortolotti, C. Grosjean, R. Daineche et D. Léonard, « AES and XPS study of the change in chemical environment of Low K materials induced by the AES probe », ECASIA, Cagliari (Sardaigne), 2013.

A. James, M. Rizquez, C. Grosjean, R. Daineche et D. Léonard, « Etude par XPS et ToF-SIMS de la couche de passivation après gravure plasma », ELSPEC, Fès (Maroc), 2014.

A. James, M. Rizquez, C. Grosjean, R. Daineche et D. Léonard, « XPS and ToF-SIMS characterizations of passivation layer from plasma etching in Microelectronic », SA, Albuquerque, NM (USA), 2014.

### Communications par poster

A. James, B. Bortolotti, C. Grosjean, R. Daineche et D. Léonard, « Etude de la désorption atomique provoquée par AES dans des matériaux Low K », JNRDM, Grenoble (France), 2013.







## **Développement de méthodes de caractérisation chimiques de surface en support à l'amélioration des procédés de la microélectronique avancée**

L'objectif principal de ce travail de thèse a été de développer des méthodologies d'analyse de surface fiables pour caractériser divers nouveaux matériaux intégrés dans des structures de très faibles dimensions caractéristiques des développements actuels de la microélectronique. Un intérêt particulier a été porté sur l'utilisation combinée de plusieurs techniques complémentaires. Une première étude a porté sur les artefacts de caractérisation de couches isolantes (dioxyde de silicium et dioxyde de silicium dopé au fluor – FTEOS) situées entre les niveaux de métallisation des puces. Une étude systématique des effets de la dose électronique liée à une analyse AES a été réalisée en utilisant la complémentarité des techniques AES/XPS. Les résultats ont révélé des changements chimiques en extrême surface (sous-oxydes) dépendant de la nature du matériau. La seconde étude a porté sur la mise en œuvre d'une méthodologie analytique pour la caractérisation de la couche de passivation formée sur les flancs de gravure après deux gravures plasma successives sur des structures de très faibles dimensions (lignes de 300 nm et tranchées de 200 nm). Cette méthodologie a été basée sur l'utilisation de l'effet de charge différentiel, observé lors d'analyses simultanées de deux matériaux de propriétés électriques différentes, ainsi que sur la complémentarité des caractérisations par XPS et ToF-SIMS y compris des analyses XPS résolues en angles (AR-XPS). La composition chimique de l'extrême surface de la couche de passivation a ainsi pu être déterminée sur des parois verticales. La surface de cette couche a révélé être composée principalement par de l'oxygène ayant réagi avec le silicium pour former des sous-oxydes de silicium de différentes stœchiométries.

**Mots clés :** *Approche multitechnique, analyse de surface, AES, XPS, ToF-SIMS, Inter Metal Dielectric (IMD), artefacts, dose électronique, effet de charge différentiel, AR-XPS, couche de passivation, flancs de gravure*

---

## **Development of surface analysis chemical characterization methods making possible to improve processes in advanced microelectronics**

The main goal of this thesis was to develop reliable surface analysis methods to characterize various new materials used in very small size structures typical of current developments in microelectronics applications. A particular interest has been taken in combining several complementary techniques. The first study was focused on potential artifacts when characterizing insulating layers (silicon dioxide and fluorine doped silicon dioxide – FTEOS) which are used between metal layers in chips. A comprehensive study of the electron dose effects in AES was performed using complementary AES and XPS techniques. The results revealed chemical changes in the outermost surface (suboxides) that depend on the nature of the material. The second study was focused on the development of an analytical methodology to characterize the passivation layer on the etch sidewalls after two successive plasma etching processes applied onto very small size structures (300 nm lines and 200 nm trenches). This methodology was based on the use of the differential charging effect that takes place when analyzing simultaneously two materials exhibiting different electrical properties and on the complementarity of ToF-SIMS and XPS characterizations including angular resolved XPS (AR-XPS). The chemical composition of the outermost surface of the sidewall passivation layer could then be determined. The surface of that layer was found to be consisting mostly from oxygen than reacted with silicon to form silicon suboxides with various stoichiometries.

**Key words:** *multitechnique approach, surface analysis, AES, XPS, ToF-SIMS, Inter Metal Dielectric (IMD), artifacts, electron dose, differential charging effect, AR-XPS, passivation layer, etch sidewalls*